

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
MARCELO CASTANHEIRA DA SILVA

ESTUDO TEÓRICO DA FORMA DE LINHA DE ABSORÇÃO DO POLI(*P*-
FENILENO VINILENO)

UBERLÂNDIA/MG

2013

MARCELO CASTANHEIRA DA SILVA

ESTUDO TEÓRICO DA FORMA DE LINHA DE ABSORÇÃO DO POLI(*P*-
FENILENO VINILENO)

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Marletta.

Área de concentração: Física da Matéria Condensada.

Linha de Pesquisa: Síntese, Crescimento e Caracterização Óptica de Materiais.

UBERLÂNDIA/MG

2013

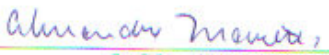
MARCELO CASTANHEIRA DA SILVA

ESTUDO TEÓRICO DA FORMA DE LINHA DE ABSORÇÃO DO POLI(P-
FENILENO VINILENO)

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em
Física da Universidade Federal de Uberlândia, como
requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em
Física.

Uberlândia, 05 de Novembro de 2013.

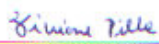
Banca Examinadora:


Prof. Dr. Alexandre Marletta
Universidade Federal de Uberlândia - UFU


Prof.ª. Dra. Debora Gonçalves
Universidade Federal de São Carlos – IFSC/USP


Prof. Dr. Hélio Ferreira dos Santos
Universidade Federal de Juiz de Fora - UFJF


Prof. Dr. Roberto Hiroki Miwa
Universidade Federal de Uberlândia – UFU


Prof.ª. Dra. Viviane Pilla
Universidade Federal de Uberlândia – UFU

A minha santa mãezinha que está
sofrendo mal de Alzheimer.

Ao meu pai por cuidar de minha mãe,
porém sempre me apoiando a
enfrentar as dificuldades da vida.

A meus filhos (Mateus e Iana) e
minha esposa Edjane pelo carinho que
me proporcionam.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Alexandre Marletta pela amizade e disposição em me orientar nesse trabalho.

A todos os alunos e ex-alunos do Grupo de Espectroscopia de Materiais (Gustavo, Silésia, Hugo, Fernando, Estácio, Márcia, Sandra, Maurício, Paulão, Durval, Therézio, Durval, Daiane, Marcela Félix, Marcella Cogo, Valdinei e Adriano) pelo companheirismo e pelo auxílio quando precisei.

Aos funcionários do Instituto pelo atendimento prestativo.

Aos ex-coordenadores, Augusto e Hiroki, e a atual coordenadora, Raigna, da pós-graduação em Física, bem como as secretárias Lúcia e Fernanda e também ao secretário Euzébio pela cordialidade no atendimento.

Aos meus colegas de trabalho da Universidade Federal do Acre por me apoiarem a realizar esse curso e, em especial, aos professores da Física Eduardo e Miguel por me ajudarem sempre que precisei.

A Universidade Federal do Acre por ter me afastado de minhas funções.

Aos órgãos de fomento CAPES, CNPq, FAPEMIG e FUNTAC.

A todos os meus amigos e familiares (em especial meu irmão Carlinhos) que sempre me motivaram a continuar esse trabalho.

Resumo

Nesse trabalho fizemos um estudo teórico da forma de linha de absorção do poli(*p*-fenileno vinileno) (PPV). O modelo foi aplicado em filmes processados pelas técnicas: *spin-coating* (SC), *layer-by-layer* (LbL) e *Langmuir-Blodgett* (LB). A probabilidade de transição eletrônica foi calculada com base no modelo do *exciton* molecular, estados de Franck-Condon, distribuição Gaussiana de cadeias não emaranhadas com grau de conjugação n , parametrização semi-empírica do *gap* de energia, do momento de dipolo elétrico e do acoplamento eletrônico vibracional. Baseamos na aproximação do funcional do *gap* de energia de dependência $1/n$, a inclusão da dispersão de energia não homogênea $1/n^2$, que é essencial para se obter uma boa concordância com os dados experimentais, principalmente em casos, onde o espectro de absorção apresenta picos com largura de aproximadamente 65 meV. Em espectros de filmes pouco definidos, tais como os processados pela técnica *spin-coating*, a dispersão de energia não homogênea não é significativa. Desenvolvemos um modelo para descrever as possíveis reações químicas de conversão de monômeros de poli-(cloreto de xilideno tetrahidrotiofeno) (PTHT) em PPV e de monômeros de PPV em outros de diferentes graus de conjugação. A dependência $1/n$ do funcional do *gap* de energia foi comparada com dados experimentais de oligômeros de PPV e cálculos otimizados da geometria pela Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Efeitos de confinamento de exciton foram considerados no funcional do momento de dipolo de transição eletrônica. Simulações feitas para calcular a força de oscilador no espectro de absorção em oligômeros de PPV indicam que o estado HOMO-LUMO prevalece sobre outros estados excitados. Resultados obtidos pelo uso da distribuição do passeio aleatório são tão bons quanto aos realizados pelo uso da distribuição Gaussiana de segmentos conjugados em simulações de espectros de absorção do PPV. O uso do funcional do momento de dipolo de transição, que inclui efeito de confinamento de excitons, junto com a distribuição do passeio aleatório propiciam bons resultados nos ajustes teóricos de espectros de absorção do PPV com parâmetros físicos mais consistentes.

Palavras-chave: poli(*p*-fenileno vinileno) (PPV); forma de linha de absorção; dispersão de energia não homogênea; momento de dipolo de transição; distribuição de segmentos conjugados.

Abstract

In this work we made a theoretical study of absorption line-shape of poly (*p*-phenylene vinylene) (PPV). The model was applied in films processed by techniques: spin-coating (SC), layer-by-layer (LbL), and Langmuir-Blodgett (LB). The probability of electronic transitions was calculated based on the molecular model of excitons, Franck-Condon states, Gaussian distribution of non-entangled chains with conjugate degree n , semi-empirical parameterization of energy gap, electric dipole moment, and electron-vibrational mode coupling. Based on the approach of the energy gap functional dependence $1/n$, the inclusion of the non-homogeneity energy dispersion $1/n^2$ is essential to obtain good experimental data agreement, mainly, where the absorption spectra display peaks width of about 65 meV. For unresolved absorption spectra, such as those observed for a large number of conjugated polymers processed via spin-coating technique, for example, the non-homogeneity energy dispersion parameterization is not significant. We develop a model to describe the possible chemical reactions of conversion of poly(xylyliden tetrahydrothiophenium chloride) (PTHT) monomers to PPV monomers and PPV monomers in others monomers of different degrees of conjugation. The dependence $1/n$ of the functional energy gap was compared with experimental data oligomers and calculations optimized geometry by Density Functional Theory (DFT). Effects of exciton confinement were considered in the transition dipole moment functional. Simulations to calculate the oscillator strength of the absorption spectra in PPV oligomers indicate that the HOMO-LUMO state prevails over other excited states. Results obtained from the use of the distribution of the random walk are as good as those achieved by the use of Gaussian distribution of conjugated segments in simulations of absorption spectra of the PPV. The use of transition dipole moment functional, which includes the effect of exciton confinement together with the distribution of the random walk provide good results in adjustments theoretical absorption spectra of PPV with more consistent physical parameters.

Key-words: poly (*p*-phenylene vinylene) (PPV); absorption line-shape; non-homogeneity energy dispersion; transition dipole moment; distribution of conjugated segments.

Lista de Figuras

Figura 1.1 Estrutura química do poli(<i>p</i> -fenileno vinileno) (PPV).....	5
Figura 2.1 Estrutura do poliacetileno.	10
Figura 2.2 Estruturas químicas e as propriedades de emissão, de baixo para cima, dos polímeros conjugados: poli(<i>p</i> -fenileno), poli(<i>p</i> -fenileno vinileno) e politiofeno.....	11
Figura 2.3 Estrutura plana do etileno e seus respectivos orbitais moleculares σ e π	13
Figura 2.4 Estrutura química do octatetraeno.....	13
Figura 2.5 Octatetraeno. (a) Estado fundamental singlete S_0 . (b) Estado excitado S_2 . (c) Estado excitado S_1	14
Figura 2.6 Dimerização da estrutura geométrica do octatetraeno e respectivos valores dos comprimentos de ligações.	15
Figura 2.7 Padrão ligante e antiligante dos níveis HOMO e LUMO do octatetraeno....	16
Figura 2.8 Curva de energia potencial molecular para uma molécula diatômica.	32
Figura 2.9 Coordenadas utilizadas na formulação, onde e representa o elétron e 1 e 2 são os núcleos.	32
Figura 2.10 Diagrama de energia de Franck-Condon pela visão clássica.	35
Figura 2.11 Diagrama de energia de Franck-Condon pela visão quântica.	36
Figura 2.12 Esquema de um centro óptico AB_6	38
Figura 2.13 Diagrama de coordenadas configuracionais entre dois estados eletrônicos, possuindo osciladores harmônicos de mesma frequência. O perfil da banda de absorção é esboçado variando as probabilidades de transições relativas de $0 \rightarrow m$, enquanto o de emissão vai de $n \leftarrow 0$ (figura adaptada da referência ⁵²).	39
Figura 2.14 Diagrama de coordenadas configuracionais na aproximação harmônica de dois estados eletrônicos, com frequências vibracionais idênticas.	42
Figura 2.15 Modelo de rede quadrada de uma cadeia polimérica bidimensional. As porções retas são segmentos.	52
Figura 3.1 Diagrama de Jablonski, sendo R. V.: relaxação vibracional, C. I.: conversão interna e C. I. S.: cruzamento intersistema. As flechas sólidas e pontilhadas simbolizam transições radiativas, as flechas onduladas simbolizam transições não radiativas (figura adaptada da referência ⁷⁹).	55

Figura 3.2 Esquema da estrutura eletrônica de polímeros conjugados (a), estrutura de bandas (b), diagrama de energia na representação de coordenadas (c) e variação da energia do pico de zero-fônon na absorção e fotoluminescência (PL) em função do tamanho do oligômero de PPV ($3 \leq n \leq 7$) a temperatura ambiente (os traços horizontais são as energias de transição zero-fônon do PPV) ⁸¹ (d).....	57
Figura 3.3 Representação conformacional da quebra de conjugação de um copolímero estatístico com formação de defeitos estruturais e de ligações <i>cis</i> na região dos segmentos conjugados.	59
Figura 3.4 Esquema dos níveis de energia do acoplamento elétron-fônon. Inicialmente temos os estados eletrônicos a (HOMO) e b (LUMO) que são somados a energia potencial vibracional sendo representados nas coordenadas normais de vibração da macromolécula.....	60
Figura 3.5 Esquema do modelo físico exibindo segmentos conjugados (estados não localizados dependentes de n , representados pelos retângulos pretos) de tamanhos diferentes separados por segmentos não conjugados (estados localizados independentes de n , representados pelas linhas pretas).....	61
Figura 3.6 Processo de absorção e emissão entre estados moleculares com acoplamento elétron-rede (figura adaptada da referência ⁷⁹).	62
Figura 3.7 Esquema dos processos de transporte de carga ao longo de uma cadeia polimérica principal por (1) difusão de carga, (2) tunelamento (<i>hopping</i>) e/ou (3) transferência de energia (mecanismo de Förster). A emissão radiativa ocorre por meio do estado de <i>exciton</i> singlete. O diagrama também mostra o mecanismo de recombinação não radiativa (4) por captura de portadores (armadilhas).	63
Figura 3.8 Processo de transferência de energia ao longo de uma cadeia polimérica ou entre cadeias poliméricas. ⁹⁵	65
Figura 3.9 Quadrado do módulo do momento de dipolo ao quadrado induzido em função do grau de conjugação (n) do PPV. ⁶⁵	66
Figura 3.10 Esquema do processo de conversão do PPV em diferentes temperaturas. ⁷⁹	
(a) Rota convencional de tratamento térmico. (b) Adição do DBS ao PTHT com a formação de um copolímero estatístico, tendo o tetrahidrotiofeno das unidades monoméricas complexado com o contra-íon DBS (x) e Cl ⁻ (y). (c) Processo de eliminação do grupo de saída tetrahidrotiofeno complexado com o contra-íon DBS a baixas temperaturas (115 °C) com tempos rápidos (3 min).....	67
Figura 3.11. Etapas de formação de um filme <i>spin-coating</i>	70

Figura 3.12. Representação esquemática de uma cuba de Langmuir.....	71
Figura 3.13 Deposição de uma monocamada.....	71
Figura 3.14. Representação esquemática do ordenamento molecular para cada forma de deposição de filmes LB.	72
Figura 3.15 Formação dos filmes LbL. No final do ciclo ocorre a formação de uma bicamada com controle da espessura, que é controlada a partir do tempo de imersão nas soluções.	73
Figura 3.16 Diagrama da energia potencial dos reagentes, produtos e energia de ativação (Eat) ao longo de uma reação química exotérmica de um gás.	76
Figura 4.1 Fluxograma sobre as simulações dos espectros de absorção do PPV.....	78
Figura 4.2 Estrutura química de um mero e meio de PPV.	79
Figura 5.1 Espectros de absorbância dos filmes: SC-PPV a 10 K (a) e 300 K (b), LB-PPV a 10 K (c) e 300 K (d), LbL-PPV a 10 K (e) e 300 K (f). ⁷⁹ Em linha contínua são apresentados os cálculos numéricos usando as Eqs. (2.119), (2.121), (2.123), (2.122) e (2.124).	84
Figura 5.2 (a) Função da distribuição de segmentos conjugados $D[n]$, (b) centro de massa n_c da distribuição $D[n]$ e (c) parâmetro d_1 com parâmetro d_2 fixo e igual a 4000 cm^{-1} . Todas as figuras foram plotadas em função da temperatura da amostra (10 K e 300 K) dos filmes LbL-PPV, LB-PPV e SC-PPV. As figuras (b) e (c) são apenas guias para os olhos.	87
Figura 5.3 (a) Espectros de absorção do filme LbL-PPV em 10 K. O ajuste foi realizado considerando $d_1 = 400\text{ cm}^{-1}$, $d_2 = 4000\text{ cm}^{-1}$ e $d_3 = 0$. (b) Espectro de absorção do filme SC-PPV em 10 K. Os valores do ajuste teórico são $d_1 = 800\text{ cm}^{-1}$ e $d_2 = 0$	88
Figura 5.4 Espectro de absorção do filme LbL-PPV a 10 K (círculos). O ajuste foi realizado usando a Eq. (2.124) e considerando (a) $(d_n)^2 = (2d_1d_2/n^2)$ (linha preta) e $(d_n)^2 = (d_1)^2 + (2d_1d_2/n^2)$ (linha cinza), (b) $(d_n)^2 = (d_1)^2$ (linha preta) e $(d_n)^2 = (d_1)^2 + (d_2/n^2)^2$ (linha cinza).	89
Figura 5.5 Espectros experimentais de absorção dos filmes abssc1 (a), abssc2 (b), abssc3 (c), abssc4 (d), abssc5 (e) e abssc7 (f). ⁷⁹ Dentro dos espectros estão os valores de temperatura de conversão.	91
Figura 5.6 Espectros experimental (círculos abertos) e teórico (linha preta) do filme abssc1 (Tabela 5.2) da Figura 5.5a para o tempo de conversão de 200 minutos.	92

Figura 5.7 Funções $D[n, t, T]$ (baseada na Eq. (2.120)) cujos parâmetros, n_c e Δn , foram determinados pelos ajustes teóricos do filme abssc1. A legenda inserida na figura indica as cores equivalentes a cada um dos tempos de conversão térmica.	93
Figura 5.8 Distribuições $D[n, t, T]$, $n = 1$ a $n = 6$, em função do tempo de conversão térmica dos filmes abssc1 (a), abssc2 (b), abssc3 (c), abssc4 (d), abssc5 (e) e abssc7 (f). As cores correspondentes de cada valor de n estão indicadas em (b).	94
Figura 5.9 Valores da absorbância em 235 nm em função do tempo de conversão térmica dos filmes SC-PPV. A legenda, inserida na figura, associa cores a cada um dos filmes usados.	95
Figura 5.10 $D[3, t, T]$ em função do tempo de conversão térmica do filme abssc1 (círculos abertos) e o ajuste (linha) determinado pela Eq. (3.7).	96
Figura 5.11 Derivada da distribuição $D[n, t, T]$ em relação ao tempo de conversão térmica dos filmes abssc4 (a), abssc3 (b), abssc5 (c) e abssc7 (d). As cores, indicadas em (a), correspondem aos valores de n	100
Figura 5.12 Constante de velocidade da reação química de consumo de reagentes, em escala logarítmica, em função do inverso da temperatura. Os círculos abertos são os valores de k_d de $D[1, t, T]$ dos filmes abssc4, abssc3, abssc5, abssc7 da Tabela 5.4 e a reta representa um ajuste linear.	101
Figura 5.14 Espectro de absorção do mero 1PV ⁷¹ (a) e cálculo de sua derivada (b). ..	105
Figura 5.15 <i>Gap</i> de energia E_n em função do grau de conjugação n calculada pela Eq. (2.121) (círculos abertos), pelos cálculos de otimização de geometria por DFT (círculos fechados) e pelos dados experimentais de nPVs ⁷¹ (asteriscos).	106
Figura 5.16 Estruturas químicas do LaPPS 08 ¹²⁶ (a) e OPVns ¹²⁷ (b).	107
Figura 5.17 Espectros de absorção dos oligômeros LaPPS 08 ¹²⁶ ($n = 1$ a $n = 4$) cujas setas representam suas correspondentes forças de oscilador.	108
Figura 5.18 Quadrado do momento de dipolo elétrico de transição $\left \vec{\mu}_{ba} \right ^2$ normalizado em $n = 5,5$ entre os estados eletrônicos inicial a e final b em função do grau de conjugação n . Dados obtidos da Eq. (2.122) (círculos abertos), dos oligômeros LaPPS 08 (círculos fechados), dos oligômeros OPVns (estrelas brancas), pela Eq. (2.129) com $L = 1$ (estrelas pretas) e por TDDFT (asteriscos).	109
Figura 5.19 Espectro de absorbância do filme LbL-PPV 10 K. As linhas, preta e cinza, representam ajustes teóricos realizados pela Eq. (2.122) e pela Eq. (5.3), respectivamente.	110

Figura 5.20 Distribuição Gaussiana (Eq. (2.120)) em função do grau de conjugação com centros de massa da curva $n_c = 3,0$ (linha preta) e $n_c = 3,8$ (linha cinza), a largura é a mesma nos dois casos ($\Delta n = 4,1$).	111
Figura 5.21 Derivada do quadrado do momento de dipolo de transição, dado pela Eq. (5.3), em relação ao grau de conjugação n	112
Figura 5.22 Espectros de absorbância das amostras PPV2 (a), PPV3 (b), PPV4 (c) e PPV5 (d). ¹¹² Os dados experimentais estão indicados por círculos abertos e os ajustes teóricos, baseados na Eq. (2.118), por linhas pretas.	114
Figura 5.23 Espectros de absorbância dos filmes a 10 K: LbL-PPV (a) e SC-PPV (b). A linha preta e a linha cinza indicam os ajustes realizados pela distribuição gaussiana e pela distribuição do passeio aleatório, respectivamente.	117
Figura 5.24 Distribuição do passeio aleatório (DPA) em função de grau de conjugação n . Parâmetros utilizados: $N_{cad} = 16$, $p = 0,705$ (linha preta) e $p = 0,600$ (linha cinza), sendo N_{cad} o tamanho da cadeia polimérica e p a probabilidade de conformação desta cadeia.	119
Figura 5.25 Espectros de absorbância do filme LbL-PPV 10 K. A linha preta é o mesmo ajuste feito na Figura 5.1e, enquanto que a linha cinza usa a distribuição do passeio aleatório (Eq. (2.130)) e o funcional do momento de dipolo de transição dado pela Eq. (5.3), mantendo os outros funcionais utilizados na primeira simulação.	121
Figura 5.26 Distribuição do passeio aleatório (DPA) em função de grau de conjugação n . A linha preta usa $p = 0,705$ e a linha cinza $p = 0,752$	122
Figura 5.26 Função envelope FEnv (Eq. (5.5)) versus o grau de conjugação n . A linha preta utiliza o funcional do momento de dipolo de transição linear (Eq. (2.122)) e a distribuição Gaussiana de segmentos conjugados (Eq. (2.120)) (os parâmetros $n_c = 3,0$ e $\Delta n = 4,1$ foram os mesmos usados da simulação da Figura 5.1e) e a linha cinza utiliza o funcional do momento de dipolo de transição com decaimento exponencial (Eq. (5.3)) e a distribuição do passeio aleatório (Eq. (2.130)) (o parâmetro $p = 0,752$ foi usado na simulação indicada pela linha cinza da Figura 5.25).	123
Figura 8.1 Funções $D[n, t, T]$ (Eq. ((2.120)) cujos parâmetros, n_c e Δn , foram determinados pelos ajustes teóricos do filme abscc2 (a), abscc3 (b), abscc4 (c), abscc5 (d) e abscc7 (e). A legenda inserida na figura indica as cores equivalentes a cada um dos tempos de conversão térmica.	144

Figura 8.2 Espectros de absorbância dos oligômeros ⁷¹ 2PV (a), 3PV (c), 4PV (e) e o cálculo de suas derivadas (b), (d), (f), respectivamente.	145
Figura 8.3 Espectros experimental (círculos abertos) e teórico (linha preta) do filme abssc1 da Figura 5.5a para os tempos de conversão de 3 min (a), 9 min (b), 21 min (c), 50 min (d) e 100 min (e).	146
Figura 8.4 Espectros experimental (círculos abertos) e teórico (linha preta) do filme abssc2 da Figura 5.5b para os tempos de conversão de 3 min (a), 12 min (b), 21 min (c), 50 min (d), 100 min (e) e 180 min (f).	147
Figura 8.5 Espectros experimental (círculos abertos) e teórico (linha preta) do filme abssc3 da Figura 5.5c para os tempos de conversão de 3 min (a), 12 min (b), 21 min (c), 50 min (d), 100 min (e) e 180 min (f).	148
Figura 8.6 Espectros experimental (círculos abertos) e teórico (linha preta) do filme abssc4 da Figura 5.5d para os tempos de conversão de 3 min (a), 9 min (b), 21 min (c), 50 min (d), 100 min (e) e 180 min (f).	149
Figura 8.7 Espectros experimental (círculos abertos) e teórico (linha preta) do filme abssc5 da Figura 5.5e para os tempos de conversão de 3 min (a), 9 min (b), 21 min (c), 50 min (d) e 120 min (e).	150
Figura 8.8 Espectros experimental (círculos abertos) e teórico (linha preta) do filme abssc7 da Figura 5.5f para os tempos de conversão de 2 min (a), 4 min (b), 10 min (c), 30 min (d) e 60 min (e).	151

Lista de Tabelas

Tabela 1.1 Custos relativos da padronização de grandes áreas. Tabela adaptada da referência ²³	7
Tabela 4.1 Parâmetros usados na execução inicial da otimização da geometria com suas respectivas tolerâncias de convergências.	80
Tabela 5.1 Centro de massa espectral dos filmes de PPV.	85
Tabela 5.2 Nomenclatura, temperatura de conversão térmica T, massa de DBS m, tempo de conversão térmica t e frequência de rotação f dos filmes SC-PPV.	90
Tabela 5.3 Taxa média da variação do consumo de PTHt pela variação do tempo de conversão térmica dos filmes SC-PPV. As setas indicam o aumento da massa de DBS e o aumento da temperatura dos filmes SC-PPV.	96
Tabela 5.4 Parâmetros obtidos a partir da Eq. (3.7) nas distribuições D[n, t, T] dos filmes SC-PPV no intervalo de n = 1 a n = 6.	97
Tabela 5.5 Coeficientes angulares b, energias de ativação E _{at} , coeficientes lineares a e fatores de frequência Ar das distribuições D[1, t, T] a D[6, t, T]. A equação usada no ajuste foi $y = a + bx$ para a Eq. (3.9).	102
Tabela 5.6 Energias de ativação das distribuições de n = 3 a n = 6 dos filmes abssc1 e abssc2.	103
Tabela 5.8 Ajuste do <i>gap</i> de energia determinado pela Teoria do Funcional da Densidade e pela referência ⁷¹ empregando a Eq. (2.121).	106
Tabela 5.9 Média e desvio padrão dos espectros da Figura 5.19.	111
Tabela 5.10 Valores dos funcionais utilizados nos espectros teóricos de absorbância da Figura 5.22.	115
Tabela 5.11 Grau de conjugação, transição eletrônica, peso e energia de estados excitados (singletos) de meros de PPV.	116
Tabela 5.12 Média e desvio padrão dos espectros da Figura 5.23.	118
Tabela 5.13 Média e desvio padrão dos espectros da Figura 5.25.	121

Lista de abreviaturas e siglas

2MeTHF: 2-metiltetrahidrofurano

6-31G**: VDZP Valence Double Zeta + Polarization on all Atoms

AM1: Austin Model 1

B3LYP: Becke, 3-Parameter, Lee, Yang e Parr

CI: Interação de Configuração (Configuration Interaction)

CIS: Interações de Configurações de um único Elétron (Configuration Interaction Singles)

DBS: dodecilbenzenosulfato de sódio

DFT: Teoria do Funcional da Densidade (Density Functional Theory)

DPA: distribuição do passeio aleatório

EBL: elétrons da camada de bloqueio

EML: camada de emissão

Eq.: equação

GGA: Aproximação do Gradiente Generalizado (Generalized Gradient Approximation)

HOMO: Orbital Molecular mais alto Ocupado (Highest Occupied Molecular Orbital)

IR: infravermelho

ITO: óxido de índio dopado com estanho

LaPPS 08: poli[oxioctileneoxi-(2,6-dimetoxi-1,4-fenileno-1,2-etenileno-1,4-fenileno-1,2-etenileno-3,5-dimetoxi-1,4-fenileno)]

LB: Langmuir-Blodgett

LbL: camada-por-camada (layer-by-layer)

LDA: Aproximação da Densidade Local (Local Density Approximation)

LHS: Longuet-Higgins-Salem

LUMO: Orbital Molecular mais baixo Desocupado (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)

MEH-PPV: poli(2-metoxi-5-(2'-etilhexiloxi)-1,4-fenileno vinileno)

MNDO: Modified Neglect of Diatomic Overlap

MOS: Metal-Óxido-Semicondutor (Metal Oxide Semiconductor)

OLED: diodos orgânicos emissores de luz

OM: orbital molecular

OPV: Fotovoltaicos Orgânicos (Organic Photovoltaics)

OPVns: α,ω -dimetil-oligo[2,5-bis[2-(S)-metilbutóxi]-*p*-fenileno vinileno]s

P3HT: poli(3-hexiltiofeno)

PAni: polianilina

PEDOT: poli(3,4-etileno dioxitiofeno)

PLED: diodos poliméricos emissores de luz

PM3: Parameterized Model Number 3

PMMA: polimetilmetacrilato

POMA: poli(o-metoxianilina)

PPP: poli(*p*-fenileno)

PPV: poli(*p* -fenileno vinileno)

PSS: poli(estireno-sulfonato)

PTHT: poli-(cloreto de xilideno tetrahidrotiofeno)

RKS: Restricted Kon-Sham

SC: spin-coating

SCF: Campo Auto-Consistente (Self-Consistent Field)

SPE: Energia de Ponto Único (Single Point Energy)

TDDFT: Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (Time-Dependent Density Functional Theory)

UV-Vis: espectroscopia no ultravioleta-visível

ZINDO: Zerner's Intermediate Neglect of Differential Overlap

Lista de símbolos

π - π^* : banda de energia dos estados eletrônicos

π^* : orbitais moleculares anti-ligantes

λ : comprimento de onda

α : largura do potencial de moléculas diatômicas

σ : ligação atômica entre átomos de carbono

μ : massa reduzida

π : orbitais moleculares ligantes

$\alpha_{a \rightarrow b}(\omega)$ ou $\alpha_{a \rightarrow b}(\nu)$: coeficiente de absorção molecular

σ : variância

$\hbar$: constante de Planck

$\vec{\mu}_{ba}$: momento de dipolo elétrico de transição eletrônica

a: estado eletrônico HOMO

b: estado eletrônico LUMO

d ou d_n : alargamento de linha

D: profundidade do potencial de moléculas diatômicas

D[n]: distribuição Gaussiana de segmentos conjugados em função do grau de conjugação

D[n, t, T]: distribuição Gaussiana de segmentos conjugados em função do grau de conjugação, do tempo de conversão térmica e da temperatura

E_a: energia de ativação

E_{ba} ou ω_{ba} : energia de transição eletrônica

E_n: Lacuna de energia para um segmento de grau de conjugação n

k_B: constante de Boltzman

k_r: constante de velocidade da reação química

n: grau de conjugação

N: quantidade total de monômeros

n_c: centro de massa da função Gaussiana

N_{cad}: tamanho da cadeia polimérica

n_q: número de q-segmentos numa cadeia polimérica

p: probabilidade da conformação de uma cadeia polimérica

Q: coordenadas normais de vibração

S ou S_n : fator de Huang-Rhys

T: temperatura

v_r : velocidade de reação química

SUMÁRIO

1	Introdução	4
2	Fundamentos Teóricos	10
2.1	Polímeros conjugados	10
2.1.1	Definição	10
2.1.2	História dos polímeros condutores	12
2.2	Estrutura eletrônica de oligômeros e polímeros π -conjugados	12
2.3	Física computacional	17
2.3.1	Equações de Hartree-Fock	17
2.3.2	Métodos semi-empíricos e <i>ab initio</i>	19
2.3.3	Teoria do Funcional da Densidade	20
2.4	Radiação de átomos – Regra de Ouro de Fermi	22
2.4.1	Interação com o campo eletromagnético	22
2.4.2	Espaço de fases	28
2.5	Aproximação de Born-Oppenheimer	31
2.5.1	Introdução	31
2.5.2	Formulação	32
2.6	Estrutura vibracional	34
2.6.1	Princípio de Franck-Condon	34
2.6.2	Fator de Franck-Condon	36
2.7	Parâmetro de acoplamento de Huang-Rhys	38
2.8	Modelo teórico para transição eletrônica vibracional	44
2.8.1	Método semi-empírico para determinação de espectros de absorção	44
2.8.2	Polímeros em rede com correlação de curto alcance	51
3	Fotofísica de polímeros conjugados emissores de luz	55
3.1	Modelo físico da estrutura de polímeros conjugados	55
3.2	Poli(<i>p</i> -fenileno vinileno) - PPV	66
3.2.1	Síntese	66

3.2.2	Processamento dos filmes de PPV	68
3.3	Cinética química da síntese do PPV	73
4	Metodologia de execução	78
5	Resultados e Discussões	83
5.1	Dispersão de energia não homogênea na forma de linha de absorção em polímeros luminescentes	83
5.2	Cálculo da energia de ativação térmica na reação de síntese do PPV	90
5.3	Funcionais: <i>gap</i> de energia, momento de dipolo elétrico de transição eletrônica e parâmetro de Huang-Rhys	104
5.3.1	<i>Gap</i> de energia	104
5.3.2	Momento de dipolo elétrico de transição eletrônica	106
5.3.3	Parâmetro de Huang-Rhys	112
5.4	Estados excitados	115
5.5	Distribuição de segmentos conjugados	116
5.6	Simulação com a inclusão dos funcionais (seção 5.3) e com a distribuição do passeio aleatório (seção 5.5)	120
6	Conclusões	126
7	Referências	130
8	Anexos	144
8.1	Distribuições gaussianas $D[n, t, T]$ em função do grau de conjugação	144
8.2	Espectros de absorbância dos oligômeros nPVs	145
8.3	Espectros de absorbância experimentais e teóricos dos filmes abscc1, abscc2, abscc3, abscc4, abscc5 e abscc7 para diversos tempos de conversão térmica	146
8.4	Artigo completo publicado em periódico	152

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1 Introdução

No início da década de 90 houve um grande interesse pela pesquisa com polímeros conjugados, devido à descoberta da emissão de luz de semicondutores orgânicos constituídos do grupo fenil.¹ O potencial de aplicações era promissor, indo desde comutação óptica para células solares (*optical switching to solar cells*) até *displays* emissores de luz.¹ Desde então, a pesquisa nessa área desenvolveu-se amplamente nos segmentos: experimental, teórico e computacional. Dispositivos de nova geração, tais como diodos orgânicos emissores de luz (*OLED – organic light emitting diodes*)^{2; 3}, células fotovoltaicas^{4; 5}, transistores^{6; 7} e *displays* flexíveis⁸, foram concebidos e produzidos com o advento dos polímeros conjugados. A produção em série desses dispositivos pelas empresas depende de dois fatores: custo e eficiência. O primeiro fator é garantido pelo baixo custo de produção e flexibilidade do material e o segundo está ligado ao estudo das interações eletrônicas que ocorrem entre as cadeias poliméricas pertencentes aos filmes desses dispositivos.⁹

O desenvolvimento de novos dispositivos opto-eletrônicos poliméricos não se limita apenas a atingir, ou exceder, o nível de desempenho das tecnologias baseadas no silício, mas também acrescentar novas funcionalidades, tais como flexibilidade mecânica, resistência a impactos e transparência óptica, que são difíceis de encontrar em dispositivos baseados no silício.¹⁰ Por exemplo, os transistores de filmes finos orgânicos apresentam-se como uma tecnologia alternativa de baixo custo em relação aos transistores de silício amorfo hidrogenado aplicado em identificação por rádio frequência e sensores.¹¹

Um dos processos mais importantes no estudo das propriedades eletrônicas e ópticas de polímeros condutores está baseado na boa qualidade no processamento de filmes finos e ultrafinos poliméricos na escala de 100 a 10 nm, respectivamente. Em certas aplicações, tal como os diodos poliméricos emissores de luz (PLED), o desenvolvimento de dispositivos com melhores qualidades luminescentes se limita devido à desordem estrutural dos filmes. Pelo fato dos polímeros serem sistemas amorfos, fatores relacionados como a incorporação de defeitos e desordem estruturais dificultam a produção de filmes poliméricos de boa qualidade. Estes fatores introduzem, por exemplo, centros supressores de luz (caminhos não radiativos), reduzindo significativamente a eficiência de emissão de polímeros condutores emissores de luz.¹²

A produção de filmes e dispositivos é geralmente feita pelas técnicas: *casting* e *spin-coating* (SC)¹³, *layer-by-layer* (LbL)¹⁴ e *Langmuir-Blodgett* (LB)¹⁵. Os filmes

poliméricos produzidos por estas técnicas possuem empacotamento e ordenamento molecular em diferentes graus e são morfologicamente distintos, afetando diretamente as interações inter e intramoleculares. A técnica camada-por-camada ou *layer-by-layer* (LbL) apresenta a vantagem de proporcionar controle de espessura dos filmes produzidos e alto grau de ordenamento molecular, permitindo também uma incorporação seletiva de camadas poliméricas ao longo da direção do crescimento de filmes ultrafinos. As rotas alternativas de técnicas de preparação de filmes são de grande interesse quando se pretende, por exemplo, estudar as propriedades fundamentais, tais como mecanismos não radiativos ativados termicamente e a ligação elétron-buraco, bem como melhorar a eficiência quântica de dispositivos eletroluminescentes.

Desde 1989 com a descoberta da eletroluminescência numa estrutura de PLED de arquitetura de óxido de índio/poli(*p*-fenileno vinileno)/alumínio ($\text{In}_2\text{O}_3/\text{PPV}/\text{Al}$) por Burroughes e colaboradores¹⁶, grandes avanços ocorreram na tecnologia do PLED. A melhoria da eficiência na emissão, no tempo de vida e na estabilidade foram possíveis devido à síntese de novos polímeros conjugados, entre eles os derivados do poli(*p*-fenileno vinileno) (PPV) e os polifluorenos, e o uso de dispositivos com arquitetura em multicamadas. A Figura 1.1 mostra a estrutura química do polímero conjugado poli(*p*-fenileno vinileno) (PPV).

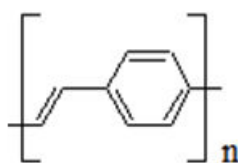


Figura 1.1 Estrutura química do poli(*p*-fenileno vinileno) (PPV).

Basicamente o aperfeiçoamento da eficiência das multicamadas ocorreu em função da utilização de eletrodos para injeção de elétrons com baixos valores da função trabalho, tal como o cálcio, de forma a se tornar compatível com a energia do LUMO (orbital molecular mais baixo desocupado ou *lowest unoccupied molecular orbital*) de polímeros condutores baseados em monômeros aromáticos. Outro fator que também contribuiu para a eficiência das multicamadas foi à introdução de uma camada única de transporte de buracos de ~ 50 nm. Um dos mais famosos casos foi a deposição de uma camada pela mistura de poli(3,4-etileno dioxitiofeno)/poli(estireno-sulfonato) (PEDOT:PSS) entre um eletrodo transparente de óxido de índio dopado com estanho

(ITO) e a camada ativa do polímero. A diminuição da barreira de energia provoca um aumento da condutividade entre a camada polimérica e o eletrodo.¹⁷ Yang e Heeger¹⁸ propuseram a utilização de polianilina (PAni) como um anodo transparente num diodo de ITO/PAni/MEH-PPV(poli(2-metoxi-5-(2'-etilhexiloxi)-1,4-fenileno vinileno))/Ca. O desempenho do dispositivo aumentou de 30 a 40% e diminuiu de 30 a 50% a voltagem de operação. Resultados semelhantes foram obtidos para o ITO/POMA(poli(o-metoxianilina))/PPV/Al e ITO/PAni/PPV/Al utilizando a técnica LbL¹⁹ e métodos de polimerização *in situ*²⁰, respectivamente. Dispositivos de multicamadas também emitem com eficiência de 5,5% no azul. A arquitetura possuía estrutura ITO/PEDOT:PSS/EBL/EML/catodo, onde EBL (*electron blocking layer*) era os elétrons da camada de bloqueio (poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-co-(4,4'-(N-(4-sec ybutylphenyl)) diphenylamine)]), EML (*emitting layer*) era a camada de emissão LUMINATION BP105 e o catodo era LiF/Ca/Al.²¹

A eletrônica orgânica está basicamente dividida em duas linhas: a de grandes áreas e a de miniaturização. A eletrônica de grandes áreas, que lida com matrizes de dispositivos de dezenas de centímetros até mesmo dezenas de metros, deverá revolucionar o setor de iluminação de ambientes e de conversão de energia solar em elétrica, cujos principais componentes são os diodos emissores de luz branca (*White OLED*) e os diodos fotovoltaicos orgânicos (*OPV – Organic Photovoltaics*), respectivamente. Recentemente uma empresa automobilística divulgou no CES 2013 (*Consumer Electronics Show*) um projeto que poderá mudar as tradicionais lanternas traseiras dos automóveis. Este projeto é baseado na tecnologia denominada *OLED Lighting* e permite que as lanternas emitam imagens em cores diferentes e, desta forma, enviar informações mais detalhadas para os demais motoristas no trânsito.²² A eletrônica de miniaturização atuará no aperfeiçoamento da fabricação de *pixels* de *displays* de televisores e computadores, com o objetivo de melhorar a resolução de imagem, e no desenvolvimento dos circuitos integrados orgânicos.

A Tabela 1.1 mostra os custos relativos da padronização da informação de grandes áreas.²³ Gráficas convencionais de impressão produzem padrões a custos muito baixos. A tecnologia de filmes finos e de metal-óxido-semicondutor (*MOS – metal oxide semiconductor*) apresentam custos por *bit* similares às tecnologias tradicionais de impressão, mas com custo por área bem superior. Nestes últimos anos diversos grupos industriais e acadêmicos tem se esforçado na busca pela funcionalidade da microeletrônica de grandes áreas.^{24; 25} Se a tecnologia *inkjet*, por exemplo, for

desenvolvida especificamente para a eletrônica, ao contrário da impressão de documentos, certamente a alta resolução deixará de ser um fator limitante.

Tabela 1.1 Custos relativos da padronização de grandes áreas. Tabela adaptada da referência²³.

Tecnologia	Padrão	Custo por <i>bit</i> (dólares)	Custo/área (dólares/cm ²)
Jornal	<i>Offset</i>	2×10^{-10}	1×10^{-5}
Consumo	<i>Inkjet</i>	5×10^{-9}	1×10^{-4}
Transistor de filme fino de silício amorfo	Litografia (3 μm)	3×10^{-10}	0,03
Metal-óxido-semicondutor de silício	Litografia (< 0,1 μm)	1×10^{-11}	3,00

O melhor entendimento dos fatores citados anteriormente, tais como desordem estrutural de filmes poliméricos, compreensão dos mecanismos radiativos e não radiativos, estudo das propriedades eletrônicas, aprimoramento da eficiência quântica na emissão, entre outros, possibilita a compreensão da física básica necessária para que se possam gerar progressos no desenvolvimento de novas tecnologias. Diante deste contexto, estudamos a forma de linha de absorção em um dos sistemas físicos que interessam bastante à comunidade científica mundial: os polímeros conjugados emissores de luz. Assim, o objetivo deste trabalho foi o estudo da estrutura e propriedades eletrônicas do poli(*p*-fenileno vinileno) utilizando fotofísica e métodos de simulação computacionais.

O capítulo 2 trata da definição e da história dos polímeros conjugados, dos aspectos gerais sobre a estrutura eletrônica de oligômeros e polímeros π -conjugados, métodos computacionais, da regra de ouro de Fermi, da aproximação de Born-Oppenheimer, da estrutura vibracional, do fator Huang-Rhys de acoplamento elétron-fônon e do modelo teórico de transição eletrônica vibracional. O capítulo 3 descreve a fotofísica de polímeros conjugados emissores de luz. A metodologia de execução é apresentada no capítulo 4. O capítulo 5 relata a importância do uso da dispersão de energia não homogênea na forma de linha de absorção em polímeros condutores, o cálculo da energia de ativação térmica na reação de síntese do PPV (nesta parte desenvolvemos um modelo para descrever possíveis reações químicas de conversão de monômeros de poli(cloreto de xilideno tetrahidrotiofeno) (PHTT) em PPV e de monômeros de PPV em

outros de distintos graus de conjugação), os resultados obtidos pelo uso da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) na otimização de geometria dos estados fundamental e excitado na região de UV-Vis (espectroscopia no ultravioleta-visível) de meros de PPV, um estudo dos funcionais do *gap* de energia, do momento do dipolo elétrico de transição eletrônica e do parâmetro de Huang-Rhys, a influência de estados excitados (desde que não sejam HOMO-LUMO, na qual HOMO significa orbital molecular mais alto ocupado ou *highest occupied molecular orbital*) em transições eletrônicas, um estudo comparativo da distribuição de segmentos conjugados na forma gaussiana com a forma do passeio aleatório. A finalização deste capítulo é feita com uma analogia entre a utilização dos funcionais aprimorados e com a distribuição do passeio aleatório em relação aos funcionais utilizados anteriormente e com a distribuição Gaussiana de segmentos conjugados. No capítulo 6 estão as considerações finais. As referências são indicadas no capítulo 7. O capítulo 8 (que contém os anexos) apresenta resultados complementares de algumas partes do capítulo 5 e cópia do artigo (publicado no começo deste ano) que está relacionado com os resultados discutidos na seção 5.1.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2 Fundamentos Teóricos

2.1 Polímeros conjugados

2.1.1 Definição

Os polímeros conjugados constituem uma classe de macromoléculas orgânicas baseadas em átomos de carbono cuja cadeia principal possui ligações simples e duplas alternadas (conjugação).²⁶ A ligação sigma (σ) é forte e contém elétrons localizados, porém, a ligação pi (π) é fraca e contém elétrons menos localizados. Com isso, os elétrons π possuem maior mobilidade do que os elétrons σ , formando orbitais moleculares estendidos. Esse tipo de estrutura possibilita com que os polímeros conjugados sejam classificados como semicondutores e condutores, bastando que elétrons sejam retirados, ou adicionados, através de processos de dopagem, semelhantes aos semicondutores inorgânicos. Quando um elétron se move para a vacância, deixa para trás outra vacância que poderá ser ocupada por elétrons que estejam próximos. O movimento de elétrons e/ou vacâncias em distâncias mais longas origina a condução elétrica, ou seja, quando o polímero conjugado se encontra nessa situação é também chamado de polímero condutor.

A alternância das ligações simples e duplas dos polímeros conjugados gera uma configuração eletrônica típica, abrindo, no nível de Fermi da distribuição eletrônica, uma região proibida (denominada *gap*) em função da dimerização do sistema (instabilidade de Peierls).²⁷ A dimerização ocorre, por exemplo, no poliacetileno (Figura 2.1). A lacuna de energia desses polímeros semicondutores é determinada única e exclusivamente pela estrutura da unidade monomérica. A Figura 2.1 apresenta a estrutura do poliacetileno.

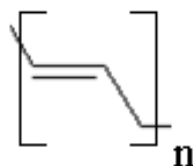


Figura 2.1 Estrutura do poliacetileno.

A rota de síntese química pode influenciar nas propriedades eletrônicas citadas anteriormente. É possível processar modificações na macromolécula, tal como a adição

de grupos laterais, alterando o espectro de emissão, ou seja, a cor da luz emitida. Alterando grupos laterais do PPV pode-se obter um deslocamento espectral do verde até o vermelho. A Figura 2.2 mostra as estruturas moleculares de quatro polímeros e suas propriedades de emissão, de baixo para cima, o poli(*p*-fenileno), o poli(*p*-fenileno vinileno) (PPV) e o politiofeno.

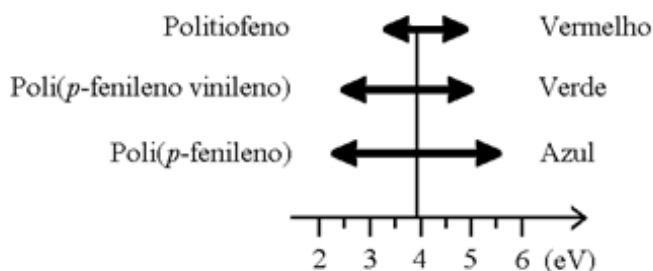


Figura 2.2 Estruturas químicas e as propriedades de emissão, de baixo para cima, dos polímeros conjugados: poli(*p*-fenileno), poli(*p*-fenileno vinileno) e politiofeno.

Uma característica essencial destes semicondutores orgânicos é a facilidade que apresentam em transferir energia absorvida de um sítio específico para outro onde esta energia é utilizada, induzindo processos energéticos como: a luminescência, as reações fotoquímicas, o transporte de portadores e outros.²⁸ Consequentemente, o estudo aprofundado dos processos radiativos e não radiativos nestes polímeros são de fundamental importância para elucidar a sua natureza e seus mecanismos de transições ópticas.

Os polímeros conjugados exibem propriedades eletrônicas que são bastante diferentes daquelas observadas em seus correspondentes inorgânicos (metais e semicondutores). Essas propriedades podem ser atribuídas ao fato dos polímeros conjugados se comportarem como um sistema quase unidimensional, pois a intensidade das interações eletrônicas intramoleculares é forte e a intensidade das interações intermoleculares é fraca.¹ As forças que agem nas interações intermoleculares são essencialmente do tipo van der Waals, interações π - π e pontes de hidrogênio.

2.1.2 História dos polímeros condutores

Até o começo de 1970 a comunidade científica acreditava que a maioria dos materiais orgânicos se comportava como isolantes ou semicondutores, apesar de a polianilina (provavelmente o primeiro polímero condutor) ter sido descoberta em 1834 por Runge.²⁹ Em seguida, muitos condutores orgânicos foram sintetizados, mas foi a síntese do poliacetileno que propiciou um grande avanço nessa nova área de pesquisa.^{30; 31; 32}

Em 1974, Ito, Shirakawa e Ikeda obtiveram filmes de poliacetileno adaptando o método Ziegler de polimerização.³³ Segundo esses pesquisadores, a polimerização do poliacetileno poderia ser realizada na superfície de uma solução concentrada do catalisador num solvente inerte. Embora essa técnica tenha permitido produzir filmes de poli (cis-acetileno) com brilho metálico e filmes prateados de poli (trans-acetileno), pela alteração do tipo de solvente e temperatura de polimerização, a condutividade desses filmes era relativamente baixa.

A condutividade elétrica em polímeros foi finalmente medida em 1977 durante uma visita do Dr. Shirakawa ao laboratório do Dr. MacDiarmid na Universidade de Pensilvânia, Estados Unidos da América.³⁴ Basicamente, eles doparam quimicamente o poli (trans-acetileno) com iodo e conseguiram com que sua condutividade aumentasse em até sete ordens de grandeza. Esse trabalho é considerado como o marco inicial dos polímeros condutores, resultando num artigo publicado em 1977.³⁵ Os Drs. MacDiarmid, Heeger e Shirakawa foram agraciados com o Prêmio Nobel de Química em 2000 em função dessa importante contribuição.

A síntese dos polímeros baseados no fenil e a descoberta da eletroluminescência a baixos potenciais estabeleceram a área de atuação dos polímeros optoeletrônicos.¹⁶ A produção de nanofibras de polímeros conjugados possibilita a elaboração de dispositivos eletrônicos em escala cada vez menor, melhorando a sensibilidade e capacidade dos dispositivos atuais.³⁶

2.2 Estrutura eletrônica de oligômeros e polímeros π -conjugados

Como vimos anteriormente, um sistema π -conjugado consiste em uma macromolécula, cuja cadeia principal é composta por átomos de carbono (eventualmente pode ter heteroátomos).³⁷ O átomo de carbono tem configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^2$ podendo fazer de uma a quatro ligações. Entretanto o carbono sofre

hibridização e promove um elétron do orbital 2s para o orbital molecular $2p_z$, tornando a configuração eletrônica mais estável ($1s^2 2s^1 2p^3$). Há três formas de hibridização: sp^3 , sp^2 e sp . Cada orbital híbrido pode formar uma ligação σ com outro orbital híbrido adjacente. A ligação π corresponde às ligações entre orbitais atômicos $2p_z$ ¹ e é típica dos orbitais híbridos sp^2 . A ligação π é delocalizada e fraca em relação a ligação σ .³⁸ Por exemplo, a menor molécula conjugada é o etileno (Figura 2.3). No etileno existem os seguintes orbitais moleculares de valência ocupados: um σ no orbital molecular (OM) “C-C”, quatro σ no OM “C-H” e um π no OM “C-C”.

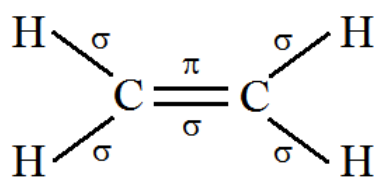


Figura 2.3 Estrutura plana do etileno e seus respectivos orbitais moleculares σ e π .

Um dos métodos mais simples da Mecânica Quântica para determinação da estrutura eletrônica de sistema conjugados é o modelo de Hückel aplicado a moléculas conjugadas. Contudo propriedades, tais como, luminescência, separação elétron-buraco e resposta óptica não linear, necessitam de uma descrição própria dos estados eletrônicos excitados e interações intercadeias. Logo, o tratamento teórico para sistemas π -conjugados precisa: (i) incorporar efeitos de correlação eletrônica e (ii) considerar a conexão e a influência mútua das estruturas eletrônicas e geométricas.

A análise do ordenamento do menor estado excitado de singlete nos polienos e poliacetileno constitui em um importante efeito de correlação eletrônica.³⁷ Um bom exemplo para se observar esse fenômeno é o octatetraeno (Figura 2.4).

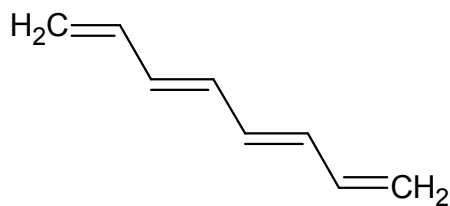


Figura 2.4 Estrutura química do octatetraeno.

O tratamento para um elétron (Hückel ou Hartree-Fock) gera oito OMs π no octatetraeno, cujas simetrias podem alternar em *gerade g* ou *ungerade u* e as energias aumentam com o número de nós da função de onda.³⁹ Os oito elétrons π são distribuídos entre os quatro OMs π , cada uma dessas possíveis repartições definem a configuração eletrônica, cujas funções de onda das partículas individuais podem ser convertidas na forma de um determinante de Slater. A configuração de menor energia ocorre quando os elétrons π ocupam, em dupla, os quatro OMs π menos energéticos, definindo o estado fundamental singlete S_0 de simetria $1A_g$ (Figura 2.5a). Para o primeiro nível de excitação eletrônica, o menor (um fóton permitido) estado excitado de simetria $1B_u$ é descrito pela promoção de um elétron do HOMO para o LUMO, tal como mostra a Figura 2.5b. Qualquer estado excitado A_g teria energia maior (um fóton proibido), pois promoveria um elétron do HOMO-1 para LUMO ou HOMO para LUMO+1; também poderia promover dois elétrons do HOMO para LUMO (Figura 2.5c). Esses processos teriam um custo energético maior.³⁷

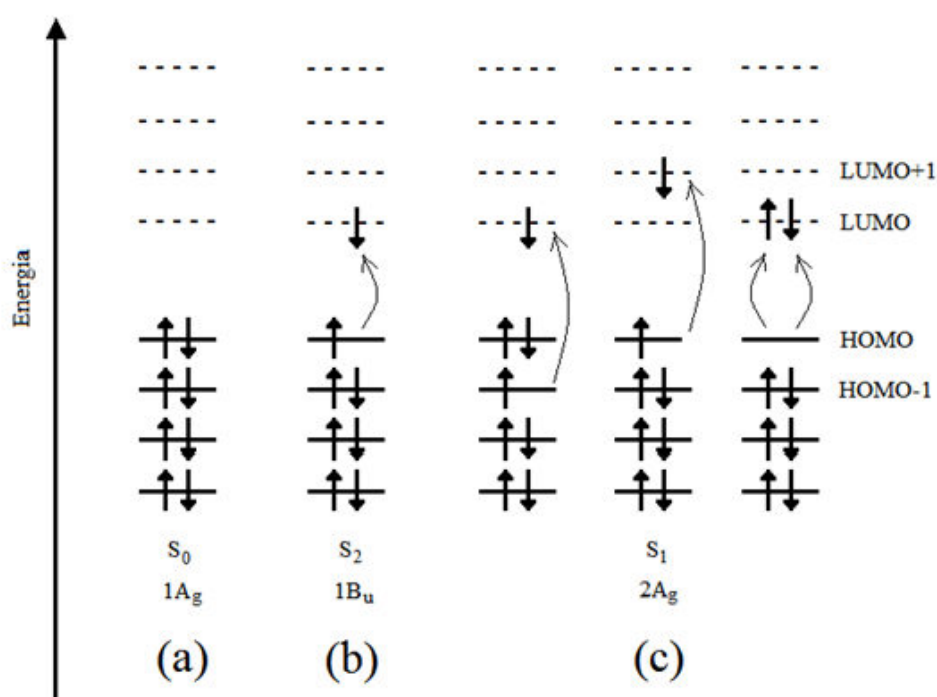


Figura 2.5 Octatetraeno. (a) Estado fundamental singlete S_0 . (b) Estado excitado S_2 . (c) Estado excitado S_1 .

Diversos métodos consideram os efeitos de correlação eletrônica, por exemplo, a aproximação por interação de configuração (*Configuration Interaction - CI*), na qual cada estado é admitido em uma combinação linear das configurações eletrônicas.³⁷ Isto quer dizer que a função de onda é descrita por uma combinação linear dos correspondentes determinantes de Slater. Nos polienos, as configurações excitadas de um elétron do HOMO para LUMO+1, um elétron do HOMO-1 para LUMO e dois elétrons do HOMO para LUMO se combinam e resultam no estado $2A_g$, localizando abaixo do estado $1B_u$ (Figura 2.5c). Isso significa que nos polienos, o menor estado excitado singlete S_1 é um fóton proibido com relação ao estado fundamental S_0 .⁴⁰ Consequentemente, os polienos e o poliacetileno não apresentam luminescência. Realmente, de acordo com a regra de Kasha, a luminescência ocorre a partir do menor estado excitado.⁴¹ Um intenso acoplamento de um fóton entre S_0 e S_1 é necessário para se conseguir uma eficiente fluorescência.⁴²

A Figura 2.6 mostra novamente o octatetraeno. Inicialmente consideramos apenas a cadeia principal σ . O comprimento das ligações entre dois átomos consecutivos de carbonos será a mesma e aproximadamente 1,51 Å (comprimento típico da ligação simples entre dois carbonos sp^2). A inserção dos elétrons π muda a distribuição das ligações na cadeia principal, ou seja, há uma alternância entre as ligações duplas (1,35 Å) com as ligações simples (1,45 Å) entre carbonos, fenômeno conhecido pelos físicos como *dimerização*.³⁷



Figura 2.6 Dimerização da estrutura geométrica do octatetraeno e respectivos valores dos comprimentos de ligações.

Quando se observa a geometria do octatetraeno, esta apresenta um determinado padrão ligante-antiligante pela função de onda HOMO, porém, a função de onda LUMO exhibe um padrão ligante-antiligante oposto (Figura 2.7). Isso pode ser explicado da

seguinte forma: o estado excitado $1B_u$ (responsável por promover um elétron do HOMO para o LUMO) tem suas densidades da ligação π modificadas. Portanto, a geometria de equilíbrio no estado $1B_u$ diferencia bastante da geometria do estado fundamental e é caracterizada por uma considerável redução da alternância entre as ligações simples e as ligações duplas dos átomos de carbono.³⁷

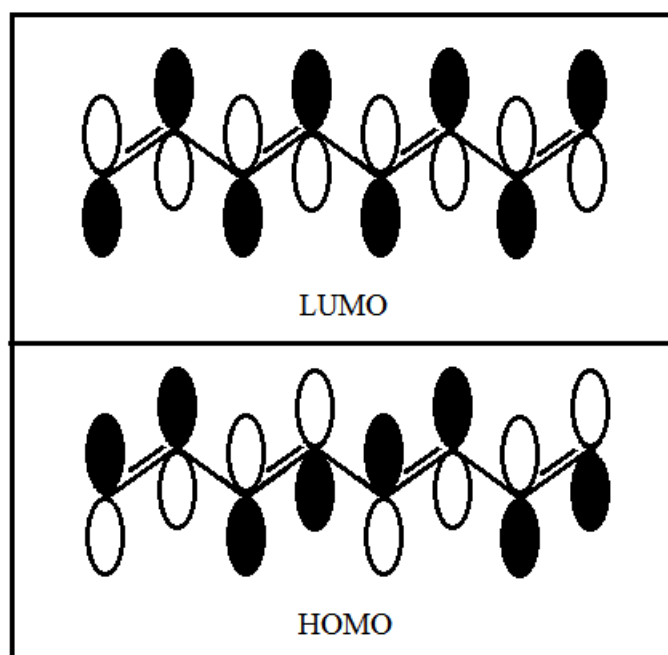


Figura 2.7 Padrão ligante e antiligante dos níveis HOMO e LUMO do octatetraeno.

Outro fator que interfere na interação entre as estruturas geométricas e eletrônicas de polímeros é a dependência do ordenamento do menor estado excitado singlete no grau efetivo da alternância do comprimento da ligação ao longo da cadeia principal.⁴³ Com o aumento deste último fator, como no caso de uma mudança de uma cadeia puramente poliênica (poliacetileno) para uma cadeia mista aromática-poliênica (por exemplo, o PPV) ou uma cadeia aromática (por exemplo, o poli(para-fenileno) - PPP), o estado $2A_g$ é desestabilizado pelo estado $1B_u$. Então, $1B_u$ se torna o menor estado singlete S_1 .⁴³ Consequentemente, a luminescência do PPV (e seus derivados) pode ser bem intensa, tornando-o um bom candidato para incorporação em camadas emissivas de dispositivos emissores de luz (LEDs).

2.3 Física computacional

Em mecânica quântica, frequentemente, é preciso resolver a equação de Schrödinger para uma ou mais partículas. Em geral, as partículas ficam submetidas a um potencial externo, podendo ocorrer interações entre essas partículas. Um problema muito comum na área é o comportamento dos elétrons que se movem em um campo gerado pelo núcleo em átomos, moléculas e sólidos. A resolução da equação de Schrödinger para apenas um elétron se deslocando em um potencial gerado por um núcleo de um átomo estático já é bastante difícil, pois se trata de uma equação diferencial parcial de segunda ordem. Além disso, o potencial é extremamente intenso na região espacial próxima ao núcleo e é fraco nos demais locais. Uma complicação adicional aparece quando há N elétrons interagindo via potencial de Coulomb, o que obriga a resolver um total de $3N$ equações diferenciais. Também é preciso considerar que os elétrons são férmions e a função de onda de muitos elétrons deve ser antissimétrica em relação a uma mudança de algum par eletrônico. Por causa do alto número de dimensões, não é possível resolver a equação de Schrödinger por métodos numéricos disponíveis para resolução de equações diferenciais parciais, portanto é necessário o uso de aproximações.⁴⁴

2.3.1 Equações de Hartree-Fock

A função de onda de muitos elétrons pode ser escrita com um produto das funções de onda de um único elétron:³⁸

$$\Psi = \psi_{a,\alpha}(1) \psi_{a,\beta}(2) \dots \psi_{z,\beta}(N). \quad (2.1)$$

A função de onda, dada pela Eq. (2.1), representa uma molécula de N elétrons com camada fechada na qual o elétron 1 ocupa o orbital molecular ψ_a com *spin* α , o elétron 2 ocupa o orbital molecular ψ_a com *spin* β e assim por diante. A função de onda deve satisfazer o *princípio de Pauli* e mudar o sinal com a permutação de algum par eletrônico. Para isso escrevemos a função de onda como uma soma de todas as possíveis permutações com seus respectivos sinais:

$$\Psi = \psi_{a,\alpha}(1) \psi_{a,\beta}(2) \dots \psi_{z,\beta}(N) - \psi_{a,\alpha}(2) \psi_{a,\beta}(1) \dots \psi_{z,\beta}(N) + \dots, \quad (2.2)$$

como há $N!$ termos nessa soma podemos escrevê-la como um determinante:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{a,\alpha}(1) & \psi_{a,\beta}(1) & \cdots & \psi_{z,\beta}(1) \\ \psi_{a,\alpha}(2) & \psi_{a,\beta}(2) & \cdots & \psi_{z,\beta}(2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_{a,\alpha}(N) & \psi_{a,\beta}(N) & \cdots & \psi_{z,\beta}(N) \end{vmatrix}. \quad (2.3)$$

Quando a função de onda acima, escrita na forma de determinante, é combinada com o princípio variacional, com o objetivo de corresponder a menor energia total, deve satisfazer as *equações de Hartree-Fock*:

$$f_1 \psi_{a,\sigma}(1) = \varepsilon \psi_{a,\sigma}(1), \quad (2.4)$$

em que σ pode ser α ou β . O operador *Fock* é definido como:³⁸

$$f_1 = h_1 + \sum_i [2J_i(1) - K_i(1)]. \quad (2.5)$$

Os três termos da expressão anterior são hamiltonianos do núcleo, sendo que h_1 é igual a:³⁸

$$h_1 = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \sum_n \frac{Z_n e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ni}}, \quad (2.6)$$

onde $\hbar$ é a constante reduzida de Planck, m_e é a massa do elétron, Z_n é o número atômico do n -ésimo núcleo, e é a carga eletrônica, ϵ_0 é a constante de permissividade do vácuo e r_{ni} é a distância do elétron a partir do n -ésimo núcleo. O operador coulombiano J e o operador de troca K são, respectivamente, dados por:³⁸

$$J_i(1)\psi_a(1) = \int d\tau_2 \psi_i^*(2)\psi_i(2) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) \psi_a(1) \quad e \quad (2.7)$$

$$K_i(1)\psi_a(1) = \int d\tau_2 \psi_i^*(2)\psi_a(2) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) \psi_i(1). \quad (2.8)$$

Observando as definições acima, pode-se notar que o operador f depende das funções de onda de todos os elétrons. Deve-se atribuir um valor inicial as funções de onda, usá-los nos operadores da Eq. (2.7) e Eq. (2.8) e resolver as equações de Hartree-Fock. Esse processo é repetido, utilizando as funções de onda encontradas, até que cada ciclo do cálculo gere energias e funções de onda invariáveis por critérios previamente escolhidos. Esse método é conhecido por campo auto-consistente (*self-consistent field – SCF*).³⁸

Para facilitar a determinação da solução da Eq. (2.4) deve-se expressar as funções de onda como uma combinação linear de M orbitais atômicos χ_i na forma:

$$\Psi_a = \sum_{i=1}^M c_{i\alpha} \chi_i. \quad (2.9)$$

Substituindo a Eq. (2.9) na Eq. (2.4), obtêm-se:

$$f_l \sum_{i=1}^M c_{i\alpha} \chi_i(1) = \varepsilon_\sigma \sum_{i=1}^M c_{i\alpha} \chi_i(1), \quad (2.10)$$

em seguida multiplica-se, a partir da esquerda, a Eq. (2.10) por $\chi_j(1)^*$ e integra-se sobre todas as coordenadas do elétron 1:

$$\sum_{i=1}^M c_{i\alpha} \int d\tau_1 \chi_j(1)^* f_l \chi_i(1) = \varepsilon_\sigma \sum_{i=1}^M c_{i\alpha} \int d\tau_1 \chi_j(1)^* \chi_i(1), \quad (2.11)$$

ou seja,

$$\sum_{i=1}^M F_{ji} c_{i\alpha} = \varepsilon_\sigma \sum_{i=1}^M S_{ji} c_{i\alpha}. \quad (2.12)$$

A expressão acima é conhecida como *equação de Roothaan*, podendo ser escrita de forma mais geral:

$$FC = SC\varepsilon, \quad (2.13)$$

sendo F a matriz gerada a partir do operador Fock, na forma:

$$F_{ij} = \int d\tau \chi_i(1)^* f_l \chi_j(1) \quad (2.14)$$

e S é a matriz da integral de superposição, na forma:

$$S_{ij} = \int d\tau \chi_i(1)^* \chi_j(1). \quad (2.15)$$

2.3.2 Métodos semi-empíricos e *ab initio*

A partir desse ponto existem duas possibilidades para a continuidade dos cálculos, que são os métodos semi-empíricos e *ab initio*. No método semi-empírico muitas integrais são estimadas por meio de resultados experimentais espectroscópicos ou propriedades físicas (tal como a energia de ionização), bem como pela aplicação de

regras que tornam certas integrais nulas. No método *ab initio* se faz uma tentativa inicial visando calcular todas as integrais que surgem nas matrizes de Fock e de superposição.

Nas últimas décadas, o método semi-empírico do orbital molecular tem sido amplamente utilizado pela comunidade científica em simulações computacionais.^{45; 46; 47} Como vimos, a aproximação semi-empírica é normalmente formulada no mesmo esquema do método *ab initio*, porém, utiliza-se aproximações para agilizar os cálculos. Parâmetros semi-empíricos são introduzidos nas integrais restantes e ajustados em função de dados experimentais ou dados teóricos de referência.

Os métodos semi-empíricos são uma ótima ferramenta computacional que permite com que se calcule rapidamente um grande número de propriedades, sendo particularmente útil na correlação de um grande conjunto de dados experimentais e teóricos no estudo de sistemas moleculares. Comparado com o método *ab initio*, cálculos semi-empíricos são muito mais rápidos, por várias ordens de grandeza, porém, em geral, são menos precisos.⁴⁵ Todavia os resultados podem ser ruins se a molécula a ser simulada não seja suficientemente similar com o banco de dados do método de parametrização.

2.3.3 Teoria do Funcional da Densidade

Uma das formas de tentar resolver um sistema de muitos elétrons é transformar o problema de N corpos em N problemas de um corpo. O objeto fundamental para isto é o uso da função de onda total Ψ que depende das coordenadas dos N elétrons. Outra forma de resolver este problema é utilizar a *densidade eletrônica total* $\rho(r)$,^{46; 47} que é o objeto fundamental da Teoria do Funcional da Densidade (*Density functional theory - DFT*). A equação de Schrödinger de N elétrons com a função de onda com $3N$ variáveis (desprezando o spin) pode ser expressa como uma equação da densidade eletrônica com apenas três variáveis.⁴⁸ A solução exata foi apresentada por Hohenberg e Kohn (HK) em 1964.⁴⁹ Em 1998, Kohn recebeu o prêmio Nobel de Química devido a esse trabalho. A Teoria do Funcional de Densidade vem sendo bastante usada no cálculo de propriedades eletrônicas e estruturais do estado fundamental. Enquanto que a energia da molécula é uma função da densidade, a densidade eletrônica é uma função da posição. A função de uma função é chamada de funcional. A energia do estado fundamental de uma molécula de N -elétrons é dada por:³⁸

$$E[\rho] = E_K + E_{P;e,N} + E_{P;e,e} + E_{XC}[\rho], \quad (2.16)$$

sendo que E_K é a energia cinética eletrônica, $E_{P;e,N}$ é a energia potencial elétron-núcleo, $E_{P;e,e}$ é a energia potencial elétron-elétron e $E_{xc}[\rho]$ é a energia de troca (*exchange*) e correlação. A correção da energia cinética deste sistema também está presente no funcional $E_{xc}[\rho]$. A fórmula funcional exata para este funcional não é simples e nem sequer conhecida, obrigando o uso de aproximações tal como a aproximação da densidade local (*Local Density Approximation - LDA*) e a aproximação do gradiente generalizado (*Generalized Gradient Approximation - GGA*). A partir dos orbitais determinados pelas equações de Kohn-Sham obtém-se a densidade eletrônica, expressada por:³⁸

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (2.17)$$

As equações de Kohn-Sham são obtidas pelo uso do princípio variacional na energia dos elétrons e são como as equações de Hartree-Fock, exceto pelo termo V_{XC} (potencial de troca-correlação):³⁸

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \sum_{j=1}^N \frac{Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{j1}} + \int d\mathbf{r}_2 \frac{\rho(\mathbf{r}_2) e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} + V_{xc}(\mathbf{r}_1) \right] \psi_i(\mathbf{r}_1) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}_1), \quad (2.18)$$

sendo que o primeiro termo dentro do colchetes da Eq. (2.18) representa a energia cinética, o segundo, a atração elétron-núcleo, o terceiro, a repulsão elétron-elétron e o quarto, o potencial de troca-correlação.

O potencial de troca-correlação é definido como a derivada do funcional da energia de troca-correlação:³⁸

$$V_{xc}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho}. \quad (2.19)$$

A resolução das equações de Kohn-Sham é realizada da seguinte forma: primeiro se supõe uma densidade eletrônica, sendo comum usar a superposição de densidades eletrônicas dos átomos. O potencial de troca-correlação é calculado assumindo uma forma aproximada da dependência da energia de troca-correlação na

densidade eletrônica e usando, em seguida, a Eq. (2.19). Nessa etapa, a aproximação mais simples é a LDA dada por:

$$E_{xc}[\rho] = \int dr \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)], \quad (2.20)$$

em que ε_{xc} é energia de troca-correlação por elétron num gás homogêneo de densidade constante. Após essa etapa, um conjunto inicial de orbitais são obtidos pela resolução das equações de Kohn-Sham. Esses orbitais são utilizados na Eq. (2.17) e o processo é repetido até que a densidade eletrônica e a energia de troca-correlação sejam constantes, respeitando determinada tolerância.

2.4 Radiação de átomos – Regra de Ouro de Fermi

2.4.1 Interação com o campo eletromagnético

O hamiltoniano H que expressa a interação de um elétron, de energia potencial $V(r)$, com um campo eletromagnético, descrito pelo potencial vetor $\vec{A}(\vec{r}, t)$, pode ser escrito como:⁵⁰

$$H = \frac{\left[\vec{p} + (e/c) \vec{A}(\vec{r}, t) \right]^2}{2m} + V(r), \quad (2.21)$$

Sendo $\vec{p}$ o vetor momento linear, e a carga do elétron, c a velocidade da luz e m a massa do elétron. Lembrando que, da teoria da perturbação dependente do tempo, $H = H_0 + \alpha H_1$, onde H_0 é o hamiltoniano independente do tempo, αH_1 é o hamiltoniano dependente do tempo, podemos escrever as expressões:

$$H_0 = \frac{\vec{p} \cdot \vec{p}}{2m} + V(r) \quad (2.22)$$

e

$$\alpha H_1 = \frac{e}{mc} \vec{A}(\vec{r}, t) \cdot \vec{p}. \quad (2.23)$$

Para obtermos a Eq. (2.23) consideramos o calibre (*gauge*) de Coulomb descrito por:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{A}(\vec{r}, t) = 0. \quad (2.24)$$

Nessas condições, temos que $\vec{p} \cdot \vec{A} = \vec{A} \cdot \vec{p}$ e também desprezamos o termo quadrático em $\vec{A}(\vec{r}, t)$. Se considerarmos a carga eletrônica e como o parâmetro α , então o termo $(\vec{A} \cdot \vec{A})$ será de segunda ordem. O termo $(\vec{A} \cdot \vec{A})$ contribui para o espalhamento da luz de um átomo e para a transição com a emissão de dois fótons. A probabilidade de transição envolvendo dois fótons é proporcional a $(e^2)^2$, visto que a probabilidade de transição de um fóton também é proporcional a e^2 . A equação abaixo apresenta o potencial vetor para a emissão e absorção de um fóton:

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \left(\vec{A}_0 \right)^* \left(\vec{r} \right) e^{i\omega t} + \vec{A}_0 \left(\vec{r} \right) e^{-i\omega t}. \quad (2.25)$$

O primeiro termo da equação acima, relacionado com a emissão de um fóton, deve ser incluído em αH_1 , já o segundo termo está relacionado à absorção de um fóton. A dependência temporal ($e^{i\omega t}$ do 1º termo e $e^{-i\omega t}$ do 2º termo) é exatamente a mesma de um oscilador harmônico, isto é, pode-se dizer que o campo eletromagnético consiste em uma coleção de osciladores harmônicos quantizados. O “número de ocupação” n (representa o vetor estado do oscilador harmônico) pode ser associado com o número de fótons. O operador $\left(\vec{A}_0 \right)^*$ aumenta o número de fótons de uma unidade, enquanto que o operador $\vec{A}_0$ diminui o número de fótons de uma unidade.

Usaremos uma das equações de Maxwell, no sistema de unidades CGS, para incluir a interação eletrônica com um campo externo (elétrico ou magnético):

$$\vec{\nabla} \times \vec{B}(\vec{r}, t) - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{E}(\vec{r}, t)}{\partial t} = \frac{4\pi}{c} \vec{j}(\vec{r}, t), \quad (2.26)$$

onde $\vec{j}(\vec{r}, t)$ é a densidade de corrente. Podemos expressar os campos, elétrico e magnético, em função de um potencial escalar $\phi(\vec{r})$ e de um potencial vetor $\vec{A}(\vec{r}, t)$:

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = \vec{\nabla} \times \vec{A} \quad (2.27)$$

e

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}(\vec{r}, t)}{\partial t} - \vec{\nabla} \phi(\vec{r}). \quad (2.28)$$

Substituindo as equações (2.27), (2.28) e a relação $\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{A}) = -\nabla^2 \vec{A} + \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{A})$

na Eq. (2.26), temos:

$$-\nabla^2 \vec{A}(\vec{r}, t) + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{A}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} + \vec{\nabla} \left(\vec{\nabla} \cdot \vec{A} + \frac{1}{c} \frac{\partial \phi}{\partial t} \right) = \frac{4\pi}{c} \vec{j}(\vec{r}, t). \quad (2.29)$$

No caso da distribuição de cargas ser estática, $\rho(\vec{r}, t)$ independe do tempo, então, pode-se trabalhar com o calibre da Eq. (2.24). A Eq. (2.24) é substituída na Eq. (2.29) e, lembrando que $\frac{\partial \phi}{\partial t} = 0$, obtendo-se:

$$-\nabla^2 \vec{A}(\vec{r}, t) + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{A}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} = \frac{4\pi}{c} \vec{j}(\vec{r}, t). \quad (2.30)$$

Inserimos a Eq. (2.25) na equação anterior:

$$-\nabla^2 \vec{A}_0(\vec{r}) - \frac{\omega^2}{c^2} \vec{A}_0(\vec{r}) = 0. \quad (2.31)$$

A solução da Eq. (2.31) é dada por:

$$\vec{A}_0(\vec{r}) = \vec{A}_0 e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}, \quad (2.32)$$

sendo

$$k^2 = \frac{\omega^2}{c^2}. \quad (2.33)$$

A escolha do calibre da Eq. (2.24) implica que:

$$\vec{k} \cdot \vec{A}_0 = 0. \quad (2.34)$$

De acordo com esse potencial vetor, encontramos as seguintes expressões para os campos elétrico e magnético:

$$\vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} = \frac{i\omega}{c} \vec{A}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} + \text{c.c.} \quad (2.35)$$

e

$$\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A} = i \vec{k} \times \vec{A}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} + \text{c.c.} \quad (2.36)$$

A derivada em relação ao tempo do gradiente do potencial escalar da Eq. (2.35) é nula, pois este só depende da posição. A densidade de energia do campo eletromagnético é:

$$\begin{aligned} \frac{1}{8\pi} \left[(\vec{E} \cdot \vec{E}) + (\vec{B} \cdot \vec{B}) \right] &= \frac{1}{8\pi} \left[2 \frac{\omega^2}{c^2} \vec{A}_0 \cdot (\vec{A}_0)^* \right. \\ &\left. + 2 \left(\vec{k} \times \vec{A}_0 \right) \cdot \left[\vec{k} \times (\vec{A}_0)^* \right] + \text{termos oscilantes} \right]. \end{aligned} \quad (2.37)$$

Para eliminar os termos oscilantes, tomamos uma média no tempo e utilizamos a Eq. (2.34) tal que:

$$\left(\vec{k} \times \vec{A}_0 \right) \cdot \left[\vec{k} \times (\vec{A}_0)^* \right] = k^2 \vec{A}_0 \cdot (\vec{A}_0)^*. \quad (2.38)$$

Considerando que $k^2 = \frac{\omega^2}{c^2}$:

$$\frac{1}{8\pi} \left[(\vec{E} \cdot \vec{E}) + (\vec{B} \cdot \vec{B}) \right] = \frac{\omega^2}{2\pi c^2} \vec{A}_0 \cdot (\vec{A}_0)^*. \quad (2.39)$$

Caso o sistema esteja dentro de uma caixa de volume V , a energia total do campo eletromagnético se torna:

$$\int d^3r \frac{1}{8\pi} \left[(\vec{E} \cdot \vec{E}) + (\vec{B} \cdot \vec{B}) \right] = \frac{\omega^2 V}{2\pi c^2} \left| \vec{A}_0 \right|^2. \quad (2.40)$$

Suponha que cada fóton tenha energia $\hbar \omega$ e que essa energia seja transportada por N fótons, então:

$$\frac{\omega^2 V}{2\pi c^2} \left| \vec{A}_0 \right|^2 = N \hbar \omega. \quad (2.41)$$

A polarização do campo elétrico determina a direção de $\left(\vec{A}_0 \right)^*$, sendo que essa direção

será indicada pelo vetor unitário $\vec{\varepsilon}$, o qual obedecerá às condições a seguir:

$$\vec{\varepsilon} \cdot \vec{\varepsilon} = 1 \quad \text{e} \quad \vec{\varepsilon} \cdot \vec{k} = 0. \quad (2.42)$$

Isso resultará na seguinte equação:

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \sqrt{\frac{2\pi c^2 N \hbar}{\omega V}} \vec{\varepsilon} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}. \quad (2.43)$$

Podemos adaptar a equação acima para a Eletrodinâmica Quântica da seguinte forma:

- a) O potencial vetor da absorção de um quantum de luz por uma partícula carregada de um estado inicial, que possuía N fótons de frequência ω , é igual a:

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \sqrt{\frac{2\pi c^2 N \hbar}{\omega V}} \vec{\varepsilon} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}. \quad (2.44)$$

- b) O potencial vetor da emissão de um quantum de luz por uma partícula carregada para um estado final, que possui $N + 1$ fótons, é expresso por:

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \sqrt{\frac{2\pi c^2 (N + 1) \hbar}{\omega V}} \vec{\varepsilon} e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}. \quad (2.45)$$

Utilizando a Eq. (2.23) podemos estabelecer uma expressão para a emissão de um único fóton de frequência ω , ou seja:

$$\alpha H_1 = \frac{e}{mc} \sqrt{\frac{2\pi c^2 \hbar}{\omega V}} \vec{\varepsilon} \cdot \vec{p} e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}, \quad (2.46)$$

cuja solução será dada por :⁵⁰

$$c_m(t) = \frac{-ie}{m\hbar} \sqrt{\frac{2\pi c^2 \hbar}{\omega V}} \left\langle \phi_m \left| e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \vec{\varepsilon} \cdot \vec{p} \right| \phi_k \right\rangle \times \int_0^t dt' \exp[i(E_m^0 - E_k^0 + \hbar\omega)t'/\hbar]. \quad (2.47)$$

Assim a probabilidade de transição de um estado inicial k para outro estado m será calculada por:

$$P_{k \rightarrow m}(t) = \frac{2\pi e^2}{m^2 \hbar \omega V} \left| \left\langle \phi_m \left| e^{-i \vec{k} \cdot \vec{r}} \vec{\varepsilon} \cdot \vec{p} \right| \phi_k \right\rangle \right|^2 \times \left| \int_0^t dt' \exp[i(E_m^0 - E_k^0 + \hbar \omega)t'/\hbar] \right|^2. \quad (2.48)$$

Escrevemos o fator de dependência temporal como:

$$\left| \int_0^t dt' e^{i\Delta t'} \right|^2 = \left| \frac{e^{i\Delta t} - 1}{i\Delta} \right|^2 = \left| \frac{2}{\Delta} e^{i\Delta t} \sin \frac{\Delta t}{2} \right|^2 = \frac{4}{\Delta^2} \sin^2 \frac{\Delta t}{2}, \quad (2.49)$$

em que

$$\Delta = \frac{E_m^0 - E_k^0 + \hbar \omega}{\hbar}. \quad (2.50)$$

Podemos concluir que a Eq. (2.48) aumenta linearmente com o tempo e define-se a probabilidade de transição por unidade de tempo como:⁵⁰

$$\Gamma_{k \rightarrow m} = 2\pi \hbar \frac{2\pi e^2}{m^2 \hbar \omega V} \left| \left\langle \phi_m \left| e^{-i \vec{k} \cdot \vec{r}} \vec{\varepsilon} \cdot \vec{p} \right| \phi_k \right\rangle \right|^2 \delta(E_k^0 - E_m^0 - \hbar \omega). \quad (2.51)$$

No caso de ser uma perturbação dependente do tempo da forma:

$$V(t) = V^* \exp(-i\omega t), \quad (2.52)$$

a taxa de probabilidade de transição se torna:⁵⁰

$$\Gamma_{k \rightarrow m} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \left\langle \phi_m \left| V^* \right| \phi_k \right\rangle \right|^2 \delta(E_k^0 - E_m^0 - \hbar \omega). \quad (2.53)$$

Fisicamente podemos afirmar que $\Gamma_{k \rightarrow m}$ representa a probabilidade de transição por unidade de tempo para um átomo, por exemplo, que efetua uma transição do estado ϕ_k para outro estado ϕ_m , acompanhado pela emissão de um quantum de luz de energia $\hbar \omega$. A função delta garante a conservação de energia:

$$\hbar \omega = E_k^0 - E_m^0. \quad (2.54)$$

O fóton geralmente é detectado dentro de um determinado intervalo de momento $(\vec{k}, \vec{k} + \Delta \vec{k})$, em torno de $|\vec{k}| = \frac{\omega}{c}$, consequentemente a taxa de transição medida, sendo essa somada sobre todos os estados fotônicos possíveis nesse intervalo é dada por:⁵⁰

$$R_{k \rightarrow m} = \sum_{\Delta \vec{k}} \Gamma_{k \rightarrow m}. \quad (2.55)$$

2.4.2 Espaço de fases

Inicialmente, determinaremos a densidade de estados fotônicos, isto é, o número de estados fotônicos no intervalo de momento $(\vec{k}, \vec{k} + \Delta \vec{k})$. Podemos escrever o potencial vetor como:

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{V}} \vec{a} \exp \left[i \left(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t \right) \right] + \text{c.c.}, \quad (2.56)$$

em que V é o volume da região calculada. As condições de contorno e o formato da “caixa” podem variar, mas o volume não pode ser infinitesimal. A caixa será considerada um cubo de lado L com as seguintes condições de contorno periódicas:

$$\begin{aligned} \vec{A}(x + L, y, z, t) &= \vec{A}(x, y, z, t), \\ \vec{A}(x, y + L, z, t) &= \vec{A}(x, y, z, t) \quad \text{e} \\ \vec{A}(x, y, z + L, t) &= \vec{A}(x, y, z, t). \end{aligned} \quad (2.57)$$

Essas condições implicam que os números de onda e os momentos são quantizados. A Eq. (2.56) impõe que:

$$\exp(i \kappa_x L) = \exp(i \kappa_y L) = \exp(i \kappa_z L) = 1. \quad (2.58)$$

Os números de onda são:

$$k_x = \frac{2\pi}{L} n_x, \quad k_y = \frac{2\pi}{L} n_y \quad \text{e} \quad k_z = \frac{2\pi}{L} n_z, \quad (2.59)$$

em que n_x, n_y e n_z são números inteiros. Além disso, temos:

$$\Delta k = \Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z = \left(\frac{2\pi}{L} \right)^3 \Delta n_x \Delta n_y \Delta n_z \quad (2.60)$$

e

$$\omega = \left| \vec{k} \right| c = \frac{2\pi c}{L} \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}. \quad (2.61)$$

Usando a Eq. (2.55) somamos sobre todos os valores de (n_x, n_y, n_z) no intervalo da Eq. (2.60):

$$\begin{aligned}
R_{\kappa \rightarrow m} &= \sum_{\vec{\Delta k}} \Gamma_{\kappa \rightarrow m} = \int dn_x dn_y dn_z \Gamma_{\kappa \rightarrow m} = \int \frac{L^3}{(2\pi)^3} dk_x dk_y dk_z \Gamma_{\kappa \rightarrow m} \\
&= \int \frac{V dp_x dp_y dp_z}{(2\pi\hbar)^3} \Gamma_{\kappa \rightarrow m}.
\end{aligned} \tag{2.62}$$

Com relação à Eq. (2.62) realizamos as seguintes considerações:

- À medida que V aumenta, os estados se tornam muito densos e desta forma a soma foi substituída por uma integral;
- Utilizou-se a Eq. (2.60);
- A Eq. do momento $\vec{p} = \hbar \vec{k}$ foi utilizada;
- A integração é realizada sobre o volume do espaço dos momentos, definido pelo equipamento experimental.

Desta forma é possível escrever:

$$dp_x dp_y dp_z = d\Omega_{\vec{p}} p^2 dp = d\Omega_{\vec{p}} \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 d\left(\frac{\omega}{c}\right) \hbar^3, \tag{2.63}$$

sendo $d\Omega_{\vec{p}}$ a diferencial do ângulo sólido. A função delta é integrada, resultando em:

$$\begin{aligned}
R_{\kappa \rightarrow m} &= \int \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega V} \left| \left\langle \phi_m \left| e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \vec{\varepsilon} \cdot \vec{p} \right| \phi_k \right\rangle \right|^2 d\Omega_{\vec{p}} \\
&\times \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \times \hbar^3 \frac{\omega^2}{c^3} \frac{d(\hbar\omega)}{\hbar} \delta(E_k^0 - E_m^0 - \hbar\omega) \\
R_{\kappa \rightarrow m} &= \int d\Omega_{\vec{p}} \frac{\alpha}{2\pi} \omega_{km} \left| \frac{1}{mc} \left\langle \phi_m \left| e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \vec{\varepsilon} \cdot \vec{p} \right| \phi_k \right\rangle \right|^2
\end{aligned} \tag{2.64}$$

sendo α a constante de estrutura fina $\left(\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \right)$ e

$$\omega_{km} = \frac{E_k^0 - E_m^0}{\hbar}. \tag{2.65}$$

O espaço de fases pode ser expresso por:

$$dn_x dn_y dn_z = \frac{V dp_x dp_y dp_z}{(2\pi\hbar)^3}. \quad (2.66)$$

Esse espaço de fases não se limita aos fótons. Um elétron livre pode ser escrito pela função de onda plana $\frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{p} \cdot \vec{r} / \hbar}$, tendo a mesma densidade de estados. Existe apenas uma diferença, a relação de energia (com relação à função delta) e o momento é dado por $E = \frac{\vec{p} \cdot \vec{p}}{2m}$, ao invés de $E = pc$.

Para várias partículas livres no estado final, definimos a densidade de estado como:

$$\rho(E)_{\text{part. livres}} = \prod_k \frac{V (dp_x dp_y dp_z)_k}{(2\pi\hbar)^3}. \quad (2.67)$$

Combinando a Eq. (2.62) com as equações (2.53) e (2.67), obtemos:

$$R_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} \int \prod_{\substack{\text{momentos} \\ \text{independentes}}} \frac{V (dp_x dp_y dp_z)_k}{(2\pi\hbar)^3} |M_{fi}|^2 \times \delta \left(E_f^0 + \sum_k E_k - E_i^0 \right), \quad (2.68)$$

sendo que M_{fi} representa um elemento de matriz da perturbação entre os estados inicial e final do sistema não perturbado. A energia transportada pelas partículas livres é igual à variação de energia do sistema (de acordo com a função delta) e a integração é sobre os momentos independentes. Isso significa que se o sistema decair em três partículas haverá somente dois momentos independentes, pois o terceiro é determinado por meio da conservação do momento. Não houve necessidade de inserir a função delta na Eq. (2.68), sendo que essa função representaria a conservação do momento, pois estamos lidando com átomos bem mais massivos do que o fóton ($M_{\text{átomo}} c^2 \gg \hbar \omega$), ou seja, o recuo atômico nunca apareceu no cálculo. Num caso mais geral a Eq. (2.68) pode ser escrita como:

$$R_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} \int \prod_k \frac{V(dp_x dp_y dp_z)_k}{(2\pi\hbar)^3} \times |M_{fi}|^2 \delta \left(E_i^0 - E_f^0 - \sum_k E_k \right) \times \delta \left(\vec{p}_i - \vec{p}_f - \sum_k \vec{p}_k \right) \quad (2.69)$$

podendo ser abreviada da seguinte forma:⁵⁰

$$R_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{fi}|^2 \rho(E), \quad (2.70)$$

onde $\rho(E)$ é a densidade de estados. A Eq. (2.70) representa um resultado fundamental e é conhecida por *Regra de Ouro de Fermi*.

2.5 Aproximação de Born-Oppenheimer

2.5.1 Introdução

A equação de Schrödinger não pode ser resolvida analiticamente, mesmo para a molécula mais simples, H_2^+ , que possui somente três partículas (um elétron e dois prótons). Uma alternativa para superar essa dificuldade é o uso da *aproximação de Bohr-Oppenheimer* ou *aproximação adiabática*⁵¹, que considera a grande diferença de massas entre os núcleos e os elétrons. Esse fato permite considerar os núcleos fixos e resolver a equação de Schrödinger para os elétrons, sendo esses submetidos a um potencial elétrico estático decorrente dos núcleos em certos arranjos. O cálculo pode ser repetido alterando os arranjos dos núcleos. Os resultados permitem a construção da curva de energia potencial molecular de uma molécula diatômica (Figura 2.8), por exemplo, esta curva representa a superfície de energia potencial de uma espécie poliatômica e identifica o equilíbrio conformacional da molécula (energia potencial mínima da curva). Em geral, a aproximação de Bohr-Oppenheimer apresenta bons resultados para estados eletrônicos no estado fundamental.⁵¹

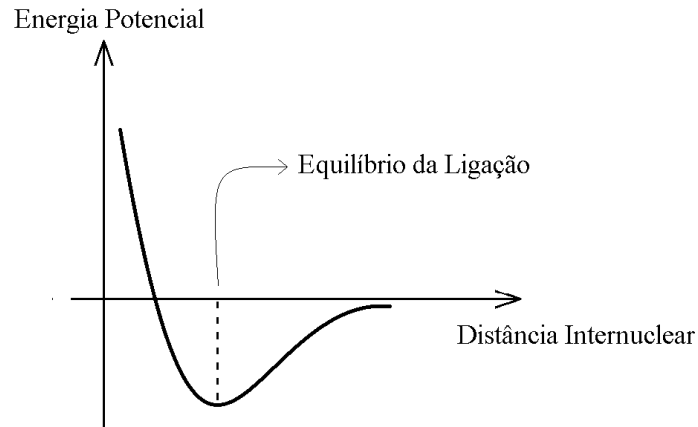


Figura 2.8 Curva de energia potencial molecular para uma molécula diatômica.

2.5.2 Formulação

O desenvolvimento quantitativo da aproximação de Bohr-Oppenheimer será feito com um sistema unidimensional, semelhante à molécula H_2^+ , com o movimento confinado no eixo x (Figura 2.9). Entretanto, esta formulação poderá ser expandida para outras dimensões seguindo os passos abaixo.

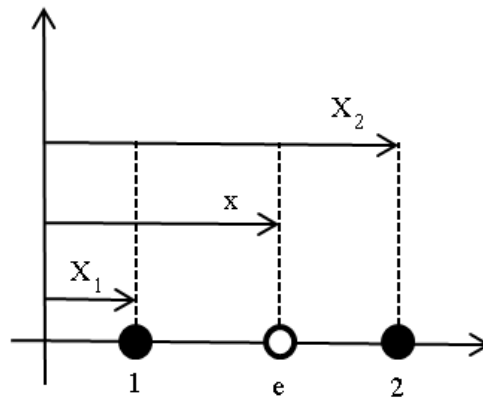


Figura 2.9 Coordenadas utilizadas na formulação, onde e representa o elétron e 1 e 2 são os núcleos.

O hamiltoniano desse sistema é dado por:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dx^2} - \sum_{i=1}^2 \frac{\hbar^2}{2m_i} \frac{d^2}{dX_i^2} + V(x, X_1, X_2), \quad (2.71)$$

onde x e X são as coordenadas do elétron e dos dois núcleos, respectivamente, m_e é a massa do elétron e m_i , com $i = 1$ e 2 , são as massas dos dois núcleos. A equação de Schrödinger é dada por:

$$H\Psi(x, X_1, X_2) = E\Psi(x, X_1, X_2). \quad (2.72)$$

Uma possível solução para a Eq. (2.72) é:

$$\Psi(x, X_1, X_2) = \psi(x; X_1, X_2) \chi(X_1, X_2). \quad (2.73)$$

O termo $\psi(x, X_1, X_2)$ significa que o elétron depende parametricamente das coordenadas dos dois núcleos, isto é, para cada arranjo dos núcleos obtém-se diferentes funções de onda $\psi(x)$. O termo $\chi(X_1, X_2)$ é uma função que depende apenas das coordenadas nucleares. Substituímos a Eq. (2.73) na Eq. (2.71):

$$H\Psi = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\partial^2(\psi\chi)}{\partial x^2} - \sum_{i=1}^2 \frac{\hbar^2}{2m_i} \frac{\partial^2(\psi\chi)}{\partial X_i^2} + V(\psi\chi) \quad (2.74)$$

$$H\Psi = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} \chi - \sum_{i=1}^2 \frac{\hbar^2}{2m_i} \left(\chi \frac{\partial^2\psi}{\partial X_i^2} + 2 \frac{\partial\psi}{\partial X_i} \frac{\partial\chi}{\partial X_i} + \psi \frac{\partial^2\chi}{\partial X_i^2} \right) + V\psi\chi \quad (2.75)$$

$$H\Psi = \varepsilon' \psi\chi - \sum_{i=1}^2 \frac{\hbar^2}{2m_i} \left(2 \frac{\partial\psi}{\partial X_i} \frac{\partial\chi}{\partial X_i} + \frac{\partial^2\psi}{\partial X_i^2} \chi \right), \quad (2.76)$$

onde ε' é o autovalor de

$$-\sum_{i=1}^2 \frac{\hbar^2}{2m_i} \frac{\partial^2\chi}{\partial X_i^2} + E(X_1, X_2) \chi = \varepsilon' \chi \quad (2.77)$$

e E é o autovalor obtido pela resolução de:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + V(x, X_1, X_2) \psi = E(X_1, X_2) \psi. \quad (2.78)$$

A essência da aproximação de Bohr-Oppenheimer é considerar o termo

$$\sum_{i=1}^2 \frac{\hbar^2}{2m_i} \left(2 \frac{\partial \psi}{\partial X_i} \frac{\partial \chi}{\partial X_i} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial X_i^2} \chi \right) \text{ da Eq. (2.76) igual à zero, com isso a Eq. (2.77) e a Eq.}$$

(2.78) formam as soluções do sistema. Na realidade, esse termo não é nulo, mas muito menor do que $\varepsilon' \psi \chi$, considerando a massa nuclear no denominador e a variação adiabática dos núcleos quando comparados as dos elétrons. A Eq. (2.78) é a equação de Schrödinger para o elétron no potencial $V(x, X_1, X_2)$, o qual depende das localizações fixas dos dois núcleos. A solução é a função de onda eletrônica ψ , o autovalor $E(X_1, X_2)$ é a contribuição do elétron para a energia total da molécula somada a energia potencial de repulsão internuclear. A Eq. (2.77) é a equação de Schrödinger para a função de onda χ dos núcleos, quando a energia potencial tem a forma da curva de energia potencial molecular. O autovalor representa a energia total da molécula, segundo a aproximação de Bohr-Oppenheimer.

A Eq. (2.78) pode ser escrita de uma maneira mais compacta:

$$H\psi = E\psi \quad \text{com} \quad H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V, \quad (2.79)$$

em que V é a energia potencial do elétron no campo dos núcleos fixos, somada a contribuição de interação nuclear e E é a energia total dos elétrons, adicionada a energia de repulsão dos núcleos numa configuração estacionária.

2.6 Estrutura vibracional

2.6.1 Princípio de Franck-Condon

O *princípio de Franck-Condon* é utilizado no estudo da estrutura vibracional do espectro eletrônico das moléculas, sendo que: *a transição eletrônica ocorre muito mais rapidamente do que os movimentos nucleares, essencialmente porque os núcleos têm massas muito maiores que as massas dos elétrons.*³⁸

Na transição, a densidade eletrônica é deslocada rapidamente para novos locais da molécula, ao mesmo tempo em que é removida de outros locais. Os núcleos sofrem a ação de novos campos de força, começando a vibrarem a partir de suas posições iniciais estacionárias (visão clássica). A separação de equilíbrio estacionário dos núcleos, no estado eletrônico inicial, torna-se um ponto de retorno no estado eletrônico final (Figura 2.10).³⁸

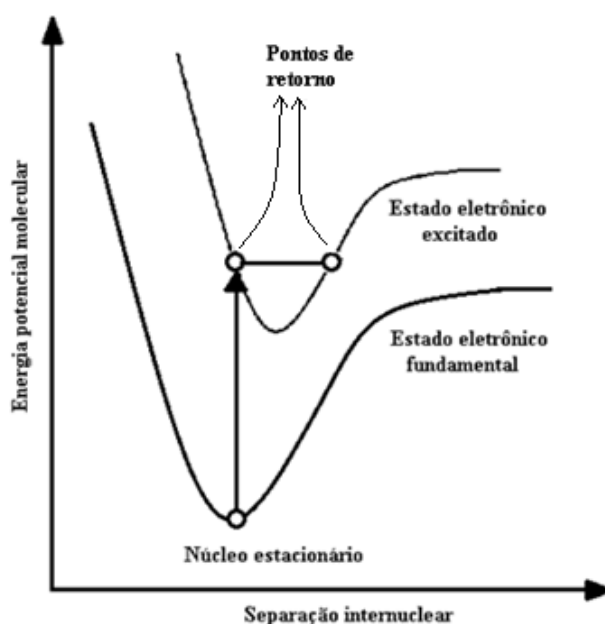


Figura 2.10 Diagrama de energia de Franck-Condon pela visão clássica.

A versão quântica do princípio aprimora a versão clássica. Antes da absorção, a molécula se encontra no menor estado vibracional de seu menor estado eletrônico (Figura 2.11). A transição eletrônica ocorrerá, mais provavelmente, na *separação de equilíbrio dos núcleos* Q_0 . De acordo com o princípio de Franck-Condon, a transição se dará por meio de uma linha vertical até atingir a curva superior.³⁸ O termo *transição vertical* significa que a transição eletrônica ocorreu sem haver alteração da geometria nuclear. A transição vertical atravessa muitos níveis vibracionais do maior estado eletrônico. O nível indicado pela seta cinza na Figura 2.11 é o mais provável de ter a mesma distância Q_0 (isso se justifica pela amplitude máxima da função de onda vibracional), logo esse estado vibracional será também o mais provável para o término da transição. Transições ocorrem em todos os estados vibracionais na região indicada na Figura 2.11, mas a mais intensa é a que possui o pico da função de onda vibracional mais próximo de Q_0 .

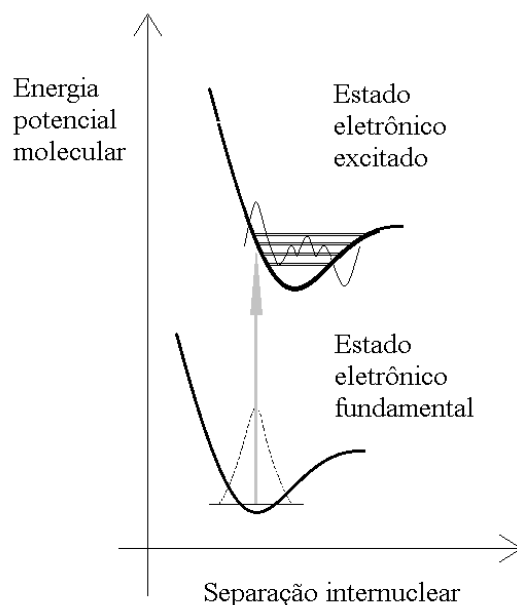


Figura 2.11 Diagrama de energia de Franck-Condon pela visão quântica.

A posição horizontal relativa das curvas de energia potencial fornece informações sobre a estrutura vibracional do espectro (progressão vibracional). A curva superior, em geral, é deslocada para maiores separações de equilíbrio, devido aos estados eletrônicos excitados terem um caráter anti-ligante mais intenso que os estados eletrônicos fundamentais.

A separação das linhas vibracionais do espectro de absorção eletrônico depende da energia vibracional do estado eletrônico superior. Com isso, a partir do espectro de absorção eletrônico podemos avaliar os campos de força e energias de dissociação das moléculas excitadas eletronicamente.

2.6.2 Fator de Franck-Condon

Usando o momento de dipolo de transição μ_{fi} que é definido quantitativamente pelo princípio de Franck-Condon, tal como:

$$\mu_{fi} = \langle f | \mu | i \rangle. \quad (2.80)$$

O operador momento de dipolo é a soma sobre todos os núcleos e elétrons na molécula:

$$\hat{\mu} = -e \sum_i \vec{r}_i + e \sum_I Z_I \vec{R}_I, \quad (2.81)$$

sendo que a origem dos vetores está no centro de carga da molécula.

O estado total de uma molécula consiste numa parte eletrônica $|\varepsilon\rangle$ e uma parte vibracional $|v\rangle$. Substituímos a Eq. (2.81) na Eq. (2.80):

$$\mu_{fi} = \langle \varepsilon_f v_f | -e \sum_i \vec{r}_i + e \sum_I Z_I \vec{R}_I | \varepsilon_i v_i \rangle. \quad (2.82)$$

Utilizamos, ainda, a aproximação de Born-Oppenheimer na Eq. (2.82):

$$\mu_{fi} = -e \sum_i \langle \varepsilon_f | \vec{r}_i | \varepsilon_i \rangle \langle v_f | v_i \rangle + e \sum_I Z_I \langle \varepsilon_f | \varepsilon_i \rangle \langle v_f | \vec{R}_I | v_i \rangle. \quad (2.83)$$

Os estados eletrônicos são diferentes, portanto $\langle \varepsilon_f | \varepsilon_i \rangle = 0$ (estados ortogonais) e, portanto

$$\mu_{fi} = -e \sum_i \langle \varepsilon_f | \vec{r}_i | \varepsilon_i \rangle \langle v_f | v_i \rangle = \mu_{ef,ei} \langle v_f | v_i \rangle, \quad (2.84)$$

onde

$$\mu_{ef,ei} = -e \sum_i \langle \varepsilon_f | \vec{r}_i | \varepsilon_i \rangle. \quad (2.85)$$

O elemento de matriz na expressão (2.85) é o momento de transição do dipolo elétrico oriundo da redistribuição eletrônica. O fator $\langle v_f | v_i \rangle$ é uma integral de superposição entre o estado vibracional final (f) e o estado vibracional inicial (i) da molécula. Esse fator indica a combinação entre as funções de onda vibracionais, nos estados eletrônicos: superior e inferior. $\langle v_f | v_i \rangle = 1$ representa uma combinação perfeita e $\langle v_f | v_i \rangle = 0$ quando não há similaridade.

Dado que a intensidade de transição é proporcional ao módulo ao quadrado do momento de dipolo de transição, implica que a intensidade de absorção óptica seja proporcional a $|\langle v_f | v_i \rangle|^2$ (*fator de Franck-Condon* na transição). Quanto maior a superposição da função de onda vibracional no estado eletrônico superior com relação a função de onda vibracional no estado eletrônico inferior, maior a intensidade de absorção de transição vibracional e de uma transição eletrônica particular e simultânea. Esse fato é ilustrado na Figura 2.11.

2.7 Parâmetro de acoplamento de Huang-Rhys

Boa parte das mais importantes propriedades ópticas e aplicações de materiais inorgânicos depende da presença de *centros opticamente ativos*. Tais centros são dopantes iônicos propositalmente inseridos em cristais durante o processo de crescimento, eventualmente podem-se usar outras técnicas como a difusão ou implantação iônica. Além disso, defeitos estruturais levam ao aparecimento de centros opticamente ativos, sendo denominados de centros coloridos (*colour centers*). Os centros opticamente ativos são capazes de introduzir novos níveis energéticos dentro do *gap* de energia do cristal, de tal forma que as transições entre esses níveis geram novas bandas ópticas que não estão presentes no cristal puro.

A Figura 2.12 esquematiza a geometria de um centro óptico. Um íon dopante A (íon central) está inserido em um sítio da rede, ao seu redor estão seis íons regulares B (íons ligantes) na qual estão separados de uma distância a do íon A. Esse arranjo dá origem a um octaedro, originando uma pseudomolécula chamada de *centro óptico*.⁵²

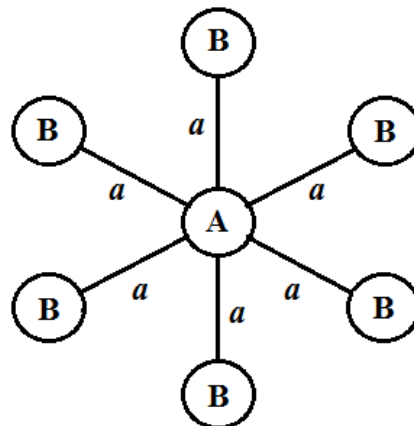


Figura 2.12 Esquema de um centro óptico AB_6 .

O sistema considerado é um centro com dois estados de energia eletrônicos, inicial (i) e final (f), descritos por osciladores harmônicos de mesma frequência e com os mínimos em Q_0 e Q'_0 , respectivamente, de acordo com a Figura 2.13. Neste sistema será utilizado o acoplamento forte íon-rede para estudar as bandas ópticas de absorção ou emissão.

Com o uso da aproximação adiabática, as transições entre os dois estados vibracionais devem ser suficientemente rápidas para que não haja mudanças na

coordenada configuracional Q . Esse fenômeno é conhecido como *princípio de Franck Condon* (veja o item 2.6). Portanto, as transições entre os estados, inicial e final, podem ser indicadas por setas verticais, conforme pode ser observado na Figura 2.13.⁵²

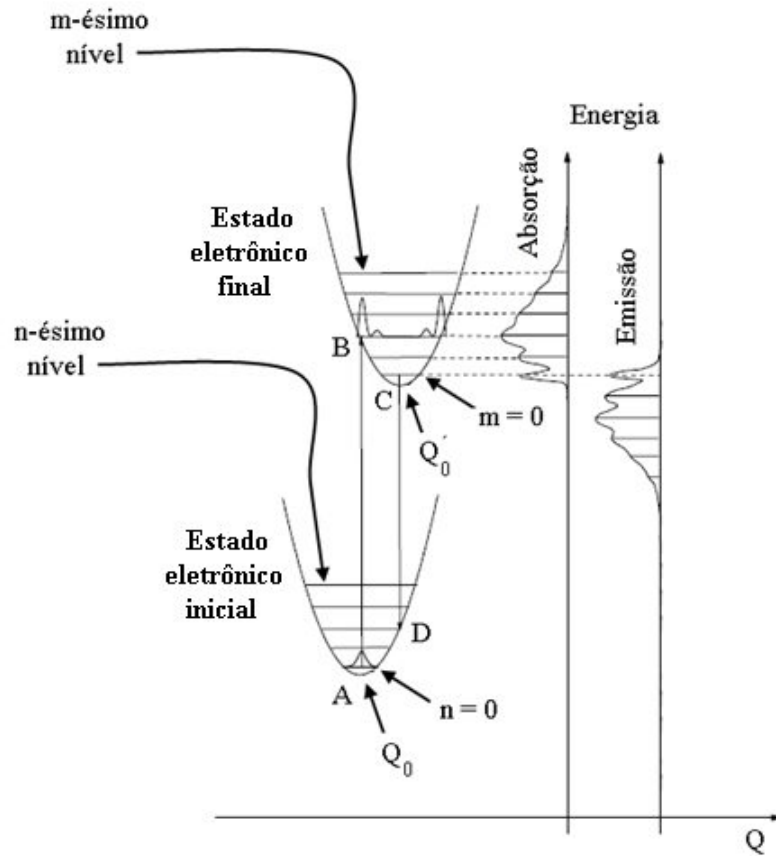


Figura 2.13 Diagrama de coordenadas configuracionais entre dois estados eletrônicos, possuindo osciladores harmônicos de mesma frequência. O perfil da banda de absorção é esboçado variando as probabilidades de transições relativas de $0 \rightarrow m$, enquanto o de emissão vai de $n \leftarrow 0$ (figura adaptada da referência⁵²).

Assumiremos que o sistema esteja na temperatura 0 K, somente com nível eletrônico, ou $n = 0$, e que todas as transições de absorção serão a partir deste estado fundamental para diferentes níveis de fônon ($m = 0, 1, 2, \dots$) do estado excitado. Baseado na Eq. (2.73), a probabilidade de absorção do estado $n = 0$ para o estado m varia da seguinte forma:

$$P_{if}(n=0 \rightarrow m) \propto \left| \langle f(Q) | H_{int} | i(Q) \rangle \right|^2 \left| \langle \chi_m(Q) | \chi_0(Q) \rangle \right|^2, \quad (2.86)$$

em que H_{int} é o hamiltoniano de interação entre a radiação e os elétrons de valência do íon A , $i(Q)$ e $f(Q)$ são, respectivamente, as funções eletrônicas do estado fundamental e do estado excitado. Admitindo que essas funções eletrônicas mantenham os mesmos valores para suas coordenadas Q_0 e aplicando essa condição na Eq. (2.86):

$$P_{if}(n=0 \rightarrow m) \propto \left| \langle f(Q_0) | H_{int} | i(Q_0) \rangle \right|^2 \left| \langle \chi_m(Q) | \chi_0(Q) \rangle \right|^2, \quad (2.87)$$

em que o termo $\langle f(Q_0) | H_{int} | i(Q_0) \rangle$ corresponde ao elemento de matriz de uma rede rígida (caso estático) e o termo $\left| \langle \chi_m(Q) | \chi_0(Q) \rangle \right|^2$ fornece a probabilidade de absorção relativa devido à sobreposição entre as funções vibracionais $\chi_0(Q)$ e $\chi_m(Q)$.

A probabilidade de absorção total, a 0 K, envolve uma somatória de todas as probabilidades de transição, a partir do estado fundamental ($n = 0$) até passar por todos os estados excitados ($m = 0, 1, 2, \dots$), como indicado na Eq. (2.88).

$$P_{if} \propto \sum_m \left| \langle f(Q_0) | H_{int} | i(Q_0) \rangle \right|^2 \left| \langle \chi_m(Q) | \chi_0(Q) \rangle \right|^2. \quad (2.88)$$

As funções $\chi_m(Q)$ formam um conjunto ortonormal, isto é, $\sum_m \left| \langle \chi_m(Q) | \chi_0(Q) \rangle \right|^2 = 1$,

simplicando a expressão (2.88) tem-se:

$$P_{if} \propto \left| \langle f(Q_0) | H_{int} | i(Q_0) \rangle \right|^2. \quad (2.89)$$

A dinâmica da rede somente muda a forma de banda, mas não toda a probabilidade de absorção (isso é válido para modos vibracionais que preservam a inversão de simetria, mas não vale para transições vibrônicas).⁵²

A Figura 2.13 mostra a forma de absorção (ou emissão) como uma curva envelope ao longo das transições $n = 0 \rightarrow m = 0, 1, 2, \dots$ ($m = 0 \rightarrow n = 0, 1, 2, \dots$). As transições $n = 0 \leftrightarrow m = 0$ são chamadas *linhas zero-fônon* (não há participação de fônons) ou *transições puramente eletrônicas*. Portanto, há uma coincidência das linhas de absorção e de emissão do zero-fônon. A seta AB da Figura 2.13 mostra que o máximo da banda de absorção ocorre em determinado valor de energia, na qual há um máximo do fator de sobreposição. Nessa situação a transição inicia em A, onde a amplitude da probabilidade é máxima (posição de equilíbrio no estado fundamental $n = 0$) e finaliza em B, onde também a amplitude de probabilidade é máxima (o ponto que

cruza com um nível excitado do estado final f). Usando o mesmo procedimento, a intensidade de emissão máxima ocorre na energia que corresponde à seta CD da Figura 2.13. O máximo da emissão ocorre com valor de energia menor do que no máximo da absorção, segundo o deslocamento de Stokes (veja a seção 3.1). O deslocamento de Stokes evita uma forte superposição entre as bandas de absorção e emissão. Caso contrário, a luz emitida seria reabsorvida pelo centro de emissão.

O deslocamento de Stokes é medido pelo deslocamento lateral dos estados fundamental e excitado das parábolas e é dado por:

$$\Delta Q = Q'_0 - Q_0, \quad (2.90)$$

conforme pode ser observado na Figura 2.13. A diferença no acoplamento entre o íon opticamente ativo e a rede (acoplamento elétron-rede) nos dois estados eletrônicos (inicial e final) provoca a diferença dos valores médios de Q . Quanto maior for o acoplamento elétron-rede, maior será ΔQ .

A Figura 2.14 mostra o diagrama de coordenadas configuracionais, de mesmas características que o da Figura 2.13, mantendo os mesmos valores de frequências vibracionais e usando aproximação harmônica.⁵³ Também estão indicados os valores mínimos da energia potencial iônica inicial E_{0a} e final E_{0b} e as variações de energia E_{ab} e E_{diss} .

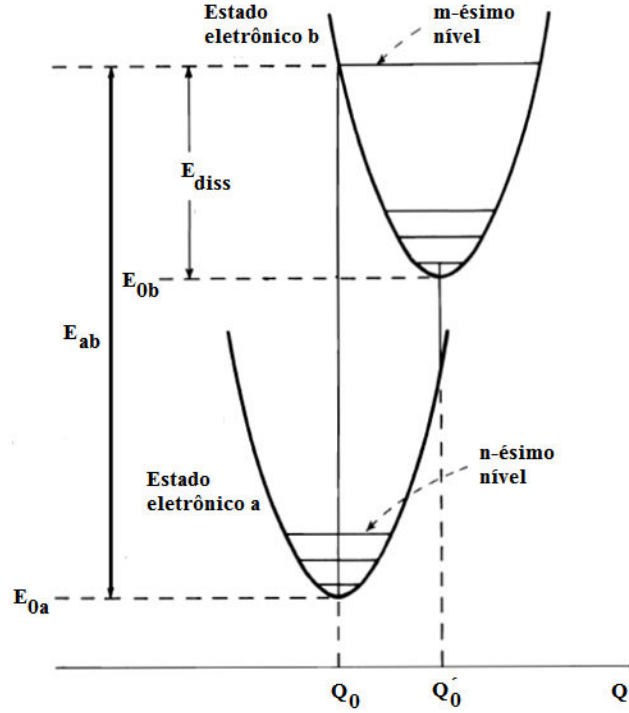


Figura 2.14 Diagrama de coordenadas configuracionais na aproximação harmônica de dois estados eletrônicos, com frequências vibracionais idênticas.

A energia potencial no estado fundamental é dada por:

$$E_a(Q) = E_{0a} + \frac{M\omega^2}{2}(Q - Q_0)^2, \quad (2.91)$$

em que M é a massa efetiva e ω é a frequência vibracional. Adotaremos E_{0a} igual à zero na expressão (2.91) tal que:

$$E_a(Q) = \frac{M\omega^2}{2}(Q - Q_0)^2. \quad (2.92)$$

Desta forma, a energia potencial no estado excitado será calculada por:

$$E_b(Q) = E_{ab} - \frac{M\omega^2}{2}(Q'_0 - Q_0)^2 + \frac{M\omega^2}{2}(Q - Q'_0)^2 \quad (2.93)$$

ou

$$E_b(Q) = E_{ab} + \frac{M\omega^2}{2}(Q - Q_0)^2 - M\omega^2(Q'_0 - Q_0)(Q - Q_0), \quad (2.94)$$

sendo que E_{ab} é indicado na Figura 2.14. Em seguida substituímos a Eq. (2.92) na Eq. (2.94) na forma:

$$E_b(Q) - E_a(Q) = E_{ab} - M\omega^2(Q'_0 - Q_0)(Q - Q_0). \quad (2.95)$$

A Eq. (2.95) é diretamente proporcional ao termo $(Q - Q_0)$ e é um processo de acoplamento linear.

A Eq. (2.94) pode ser escrita como

$$E_b(Q) = E_{ab} + \frac{M\omega^2}{2}(Q - Q_0)^2 - A\hbar\omega\left(\frac{M\omega}{\hbar}\right)^{\frac{1}{2}}(Q - Q_0), \text{ com} \quad (2.96)$$

$$A = \left(\frac{M\omega}{\hbar}\right)^{\frac{1}{2}}(Q'_0 - Q_0). \quad (2.97)$$

O parâmetro A é adimensional e caracteriza a diferença no acoplamento elétron-rede entre os dois estados eletrônicos. Em geral, a diferença no acoplamento elétron-rede é caracterizada por outra constante adimensional conhecida por *parâmetro de Huang-Rhys* (S):

$$S = \frac{A^2}{2} = \frac{M\omega^2}{2\hbar\omega}(\Delta Q)^2 = \frac{E_{\text{diss}}}{\hbar\omega}, \quad (2.98)$$

em que E_{diss} é definido na Figura 2.14 e ΔQ é dado pela Eq. (2.90). Se acontecer da linha vertical, que inicia em $Q = Q_0$ no diagrama de coordenadas configuracionais da Figura 2.14, interceptar a parábola superior no nível vibracional m , implica que

$$E_{\text{diss}} = S\hbar\omega = \left(m + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega. \quad (2.99)$$

As transições de absorção ou emissão entre os estados eletrônicos, a e b , podem ser analisadas utilizando o diagrama de coordenadas configuracionais. A forma de linha dos espectros depende bastante da diferença no acoplamento elétron-rede entre os dois estados.

2.8 Modelo teórico para transição eletrônica vibracional

2.8.1 Método semi-empírico para determinação de espectros de absorção

2.8.1.1 Desenvolvimento teórico

Nessa seção trabalhamos com um método semi-empírico para determinar o espectro de absorção de polímeros luminescentes. Consideramos inicialmente uma molécula num meio denso e a taxa de probabilidade da transição eletrônica calculada pela regra de ouro de Fermi (Eq. (2.70)) entre o estado eletrônico-vibracional inicial $a\nu'$ e final $b\nu''$ para luz monocromática com frequência ν . A taxa de probabilidade $P(a\nu' \rightarrow b\nu'')$ pode ser determinada usando a aproximação por dipolo elétrico:⁵⁴

$$P(a\nu' \rightarrow b\nu'') = \frac{2\pi}{3\hbar^2} \rho(\nu) \left| \left\langle b\nu'' \left| \vec{e}\mu \right| a\nu' \right\rangle \right|^2 \delta(\nu_{b\nu'',a\nu'} - \nu), \quad (2.100)$$

em que $\rho(\nu)$ é a densidade de radiação por unidade de frequência, a e b são os estados eletrônicos inicial e final, respectivamente, ν' e ν'' são os estados vibracionais,

$\left| \left\langle b\nu'' \left| \vec{e}\mu \right| a\nu' \right\rangle \right|^2$ representa a probabilidade de transição via dipolo elétrico e $\nu_{b\nu'',a\nu'}$ é a

diferença de frequência entre os estados eletrônicos vibracionais: final e inicial. A taxa correspondente para a absorção é dada por:⁵⁴

$$R(a\nu' \rightarrow b\nu'') = \frac{4\pi^2\nu}{3\hbar} \rho(\nu) \left| \left\langle b\nu'' \left| \vec{e}\mu \right| a\nu' \right\rangle \right|^2 \delta(\nu_{b\nu'',a\nu'} - \nu). \quad (2.101)$$

O fator de Boltzmann deve ser incluído em temperaturas superiores a 0 K para ocupação térmica dos níveis vibracionais. A absorção é obtida somando sobre todos estados vibracionais ν' e ν'' ponderados pelo fator de Boltzmann $P_{a\nu'}$, tal como:⁵⁵

$$R(a \rightarrow b) = \frac{4\pi^2\nu}{3\hbar} \rho(\nu) \sum_{\nu'\nu''} P_{a\nu'} \left| \left\langle b\nu'' \left| \vec{e}\mu \right| a\nu' \right\rangle \right|^2 \delta(\nu_{b\nu'',a\nu'} - \nu), \quad (2.102)$$

em que

$$P_{a\nu'} = \prod_i^N 2 \sinh\left(\frac{\hbar\omega_i}{2k_B T}\right) \exp\left[-\left(\nu_i' + \frac{1}{2}\right) \frac{\hbar\omega_i}{k_B T}\right], \quad (2.103)$$

Neste caso, k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura, $\hbar$ é a constante reduzida de Plank e ω_i é a frequência do estado i^{th} no estado vibracional ν' . Admitimos uma

relação entre a densidade e a intensidade de radiação $I(\nu) = a_n \cdot c \cdot \rho(\nu)$, onde c é velocidade da luz e a_n é uma função do índice de refração n (a intensidade de a_n é corrigida com a velocidade da luz no meio causada pela heterogeneidade do campo elétrico no sólido). O coeficiente de absorção molecular $\alpha_{a \rightarrow b}(\nu)$ é a razão de luz absorvida com relação à intensidade de radiação inicial, a partir da Eq. (2.102) e é calculado como:

$$\alpha_{a \rightarrow b}(\nu) = \frac{4\pi^2\nu}{3\hbar ac} \sum_{\nu', \nu''} P_{a\nu'} \left| \langle b\nu'' | e \vec{\mu} | a\nu' \rangle \right|^2 \delta(\nu_{b\nu'', a\nu'} - \nu). \quad (2.104)$$

Em concordância com a aproximação adiabática (ou aproximação de Born-Oppenheimer – seção 2.5) os estados, inicial e final, são descritos pelo produto das funções de onda eletrônica Φ e vibracional Θ . A expressão (2.104) pode ser reescrita como:

$$\alpha_{a \rightarrow b}(\nu) = \frac{4\pi^2\nu}{3\hbar ac} \left| \vec{\mu}_{ba} \right|^2 \sum_{\nu', \nu''} P_{a\nu'} \left| \langle \Theta_{b\nu''} | \Theta_{a\nu'} \rangle \right|^2 \delta(\nu_{b\nu'', a\nu'} - \nu). \quad (2.105)$$

O princípio de Franck-Condon (seção 2.6.1) foi aplicado e $\vec{\mu}_{ba} = \langle \Phi_b | e \vec{\mu} | \Phi_a \rangle$ é o momento de dipolo de transição entre os estados eletrônicos fundamental (a) e excitado (b). Para pequenos deslocamentos nucleares, as funções de onda vibracionais são aproximadas por um produto de funções de onda de osciladores harmônicos, na forma:

$$\Theta_{a\nu'} = \prod_i^N X_{a\nu'_i}(Q_i') \quad \text{and} \quad \Theta_{b\nu''} = \prod_i^N X_{b\nu''_i}(Q_i''), \quad (2.106)$$

sendo $X_{a\nu'_i}$ e $X_{b\nu''_i}$ funções de onda de osciladores harmônicos, Q_i' e Q_i'' coordenadas normais para i^{th} modo vibracional⁵⁶. Considerando as modificações das coordenadas normais e frequências entre os dois estados eletrônicos, podemos expressá-las da seguinte forma:^{54; 56}

$$Q_i' = Q_i - d_i', \quad Q_i'' = Q_i - d_i'' \quad \text{e} \quad (2.107)$$

$$\omega_i'' = \omega_i' (1 - \rho_i) \quad (2.108)$$

desde que as modificações sejam pequenas. A não harmonicidade da superfície de energia potencial é desprezada. Consideramos ainda a forma integral da função delta, obtemos a Eq. (2.109):⁵⁷

$$\delta(v_{bv''}, av' - v) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt \exp[it(\omega_{ba} - \omega)] \quad (2.109)$$

$$\times \prod_i^N \exp \left\{ it \left[\left(v_i'' + \frac{1}{2} \right) \omega_i'' - \left(v_i' + \frac{1}{2} \right) \omega_i' \right] \right\}.$$

Finalmente, a taxa de absorbância é calculada pela substituição das equações (2.103), (2.106) e (2.109) na Eq. (2.105) tal que:

$$\alpha_{a \rightarrow b}(\omega) = \frac{2\pi\omega}{3\hbar ac} \left| \mu_{ba} \right|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dt \exp[it(\omega_{ba} - \omega)] \prod_i^N G_i(t), \quad (2.110)$$

onde

$$G_i(t) = \sum_{v_i' v_i''} 2 \sinh \left(\frac{\hbar \omega_i'}{2\kappa_B T} \right) \left| \left\langle X_{bv_i''} \middle| X_{av_i'} \right\rangle \right|^2 \quad (2.111)$$

$$\times \exp \left[it \left(v_i'' + \frac{1}{2} \right) \omega_i'' - \left(v_i' + \frac{1}{2} \right) \omega_i' \right] \left(it \omega_i' + \frac{\hbar \omega_i'}{\kappa_B T} \right).$$

Usamos a fórmula de Mehler:⁵⁶

$$\sum_v \exp \left[- \left(v + \frac{1}{2} \right) t \right] X_v(Q) X_v(Q') = \frac{\beta}{\sqrt{2\pi \sinh t}} \quad (2.112)$$

$$\times \exp \left\{ - \frac{\beta^2}{4} \left[(Q + Q')^2 \tanh \frac{t}{2} + (Q - Q')^2 \coth \frac{t}{2} \right] \right\},$$

em que $\beta = \sqrt{\omega / \hbar}$, definimos também as seguintes grandezas:

$$\mu_i'' = -it\omega_i'' \text{ e } \lambda_i' = it\omega_i' + \frac{\hbar\omega_i'}{\kappa_B T}. \quad (2.113)$$

O termo $\left| \left\langle X_{bv_i''} \middle| X_{av_i'} \right\rangle \right|^2$, da Eq. (2.111), pode ser recalculado como:

$$\begin{aligned} \left| \left\langle X_{bv_i''}(Q_i'') \right| X_{av_i'}(Q_i') \right\rangle \right|^2 &= \int_{-\infty}^{+\infty} d\bar{Q}_i X_{bv_i''}^*(\bar{Q}_i'') X_{av_i'}(\bar{Q}_i') \\ &\times \int_{-\infty}^{+\infty} dQ_i X_{bv_i''}^*(Q_i'') X_{av_i'}(Q_i'). \end{aligned} \quad (2.114)$$

Portanto, a função $G_i(t)$, indicada pela Eq. (2.111), pode ser calculada como:⁵⁸

$$\begin{aligned} G_i(t) &= \frac{2\beta_i' \beta_i'' \sinh\left(\frac{\hbar\omega_i'}{2\kappa T}\right) \left(\beta_i'^2 \tanh\frac{\lambda_i'}{2} + \beta_i''^2 \tanh\frac{\mu_i''}{2}\right)^{-\frac{1}{2}}}{\left(\sinh\lambda_i' \sinh\mu_i''\right)^{\frac{1}{2}} \left(\beta_i'^2 \coth\frac{\lambda_i'}{2} + \beta_i''^2 \coth\frac{\mu_i''}{2}\right)^{\frac{1}{2}}} \\ &\times \exp\left[\frac{-\beta_i'^2 \beta_i''^2 (d_i'' - d_i')^2}{\beta_i'^2 \coth\frac{\mu_i''}{2} + \beta_i''^2 \coth\frac{\lambda_i'}{2}} \right]. \end{aligned} \quad (2.115)$$

A Eq. (2.115) pode ser aproximada considerando o *deslocamento puro* para os estados vibracionais inicial e final. Mudanças nas coordenadas normais bem como nas frequências vibracionais para o estado fundamental e excitado são desconsiderados. Considerando $\beta_i' = \beta_i''$ e $d_i' \neq d_i''$ na expressão (2.115), obtemos:

$$G_i(t) = \exp\left\{ -S_i \left[(1 + 2\bar{n}_i) - (1 + \bar{n}_i) \exp(i\omega_i' t) - \bar{n}_i \exp(-i\omega_i' t) \right] \right\} \quad (2.116)$$

para o modo vibracional i^{th} , onde $S_i = \frac{\beta_i'^2 \Delta Q_i'^2}{2}$ representa o fator de Huang-Rhys e

$\bar{n}_i = \left[\exp\left(\frac{\hbar\omega_i'}{\kappa T}\right) - 1 \right]^{-1}$ é a probabilidade de ocupação térmica (fônons).

Consideraremos, agora, a desordem térmica e alterações no meio químico dos segmentos de polímeros conjugados. A transição eletrônica $a \rightarrow b$ é alargada por uma distribuição Gaussiana, dada por:⁵⁹

$$g(\omega_{ba}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi d^2}} \exp\left[-\frac{(\omega_{ba} - \bar{\omega}_{ba})^2}{2d^2} \right], \quad (2.117)$$

onde $\bar{\omega}_{ba}$ é a media da energia de transição para segmentos conjugados com grau de conjugação n e a energia de dispersão d é admitida constante. O coeficiente de absorção de um único modo vibracional pode ser determinado substituindo as equações (2.116) e (2.117) na Eq. (2.110), tal que:

$$\alpha_{a \rightarrow b}(\omega) = \frac{2\pi\omega}{3\hbar ac} \left| \mu_{ba} \right|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dt \exp \left[it(\bar{\omega}_{ba} - \omega) \right] \exp \left(-\frac{d^2 t^2}{2} \right) \times \exp \left\{ -S \left[(1 + 2\bar{n}) - (1 + \bar{n}) \exp(i\omega_v' t) - \bar{n} \exp(-i\omega_v' t) \right] \right\}, \quad (2.118)$$

onde ω_v' é a frequência do v^{th} modo vibracional (fônon).

Adicionalmente, como nas mudanças conformacionais em cadeias poliméricas devido a torções randômicas entre monômeros adjacentes ou pela presença de defeitos estruturais (por exemplo: carbonila ou hidroxila), nota-se que esses defeitos estruturais reduzem o comprimento da conjugação do polímero, introduzindo uma distribuição não intencional de segmentos menores ao longo da cadeia. Portanto, no modelo físico para polímeros luminescentes, uma distribuição $D[n]$ de segmentos conjugados é introduzida e o coeficiente de absorção se torna:^{59, 60}

$$\alpha(\omega) = \sum_n D[n] (\alpha_{a \rightarrow b})_n. \quad (2.119)$$

Considerando que as cadeias poliméricas tenham efeitos estáticos aleatórios na distribuição de segmentos conjugados, o que é compatível com a conformação, em geral, globular destes polímeros, a função $D[n]$ pode ser aproximada por uma função Gaussiana, na forma:

$$D[n] = \frac{1}{\Delta n \sqrt{\pi}} \exp \left[-\frac{(n - n_c)^2}{\Delta n^2} \right], \quad (2.120)$$

em que n é o grau de conjugação dos segmentos poliméricos, n_c o centro de massa da curva e Δn a largura da distribuição. O parâmetro n_c é dependente da temperatura e representa o máximo comprimento de conjugação efetivo em certa temperatura.⁵⁹ O fator n_c diminui com o aumento da temperatura devido aos efeitos moleculares dinâmicos, principalmente, proporcionados pelos modos torsionais e vibracionais fora do plano da molécula.^{59, 61}

2.8.1.2 Parâmetros semi-empíricos

Para resolver a Eq. (2.119) é preciso conhecer as formas funcionais da energia de *gap*, o momento de dipolo elétrico e o acoplamento eletrônico do modo vibracional para segmentos conjugados poliméricos. Admitindo as propriedades físicas de oligômeros e resultados experimentais da literatura^{59; 60; 62}, parametrizamos os funcionais como será visto a seguir.

De acordo com Barford⁶³, o *gap* de energia modelado do trans-poliacetileno (cadeia linear) é similar a Eq. (2.121) somente para cadeias lineares curtas, enquanto para cadeias lineares longas a dependência se altera para $1/n^2$, onde n é o número de sítios.

$$E_n = \hbar\omega_{a \rightarrow b} = E_1 + \frac{E_2}{n}, \quad (2.121)$$

onde E_1 e E_2 são parâmetros de ajuste para os polímeros conjugados. Existe uma dispersão ampla desses valores na literatura^{59; 64}. Em nosso estudo, os melhores ajustes foram $E_1 = 2,18$ eV e $E_2 = 2,00$ eV para o caso do PPV. Entretanto é importante observar que, em geral, esta Eq. (2.121) vale para todos os polímeros conjugados.

A forma funcional de $\left| \vec{\mu}_{ba} \right|^2$, para pequenos valores de n , tem sido calculados considerando oligômeros e usando a teoria do orbital molecular tal como:

$$\left| \vec{\mu}_{ba} \right|^2 = \mu_1 + \mu_2 n \quad [\text{debye}^2], \quad (2.122)$$

onde os parâmetros $\mu_1 = -31.42$ debye² e $\mu_2 = 62.83$ debye² para o sistema PPV.^{59; 65}

Para segmentos conjugados de tamanhos maiores é esperada uma saturação do parâmetro $\left| \vec{\mu}_{ba} \right|^2$ devido a efeitos de confinamento dos excitons, por exemplo. Então a

Eq. (2.122) não deve ser válida para todo intervalo de n .

O parâmetro de Huang-Rhys S tem sido calculado a partir de dados experimentais de oligômeros.⁶⁶ Shuai demonstrou teoricamente a dependência desse fator no comprimento da cadeia polimérica⁶⁷ e, para o PPV e respectivos polímeros derivados, o fator segue a função empírica desenvolvida por J. Yu:⁵⁹

$$S = a \exp\left(-\frac{n^2}{b}\right), \quad (2.123)$$

onde a e b são os parâmetros que fitam a dependência da amostra; em filmes de PPV usamos $a = 3,2$ e $b = 38$.¹² É importante notar que esta formulação está de acordo com

o maior acoplamento elétron-fônon para segmentos conjugados pequenos onde o confinamento dos excitons são maiores. Entretanto, a determinação deste funcional depende de dados experimentais de oligômeros poliméricos.

Considerando uma distribuição estatística de segmentos conjugados (Eq. (2.120)) na principal cadeia polimérica, o funcional do *gap* de energia (Eq. (2.121)) introduz uma dispersão de energia não homogênea nas transições $\pi \rightarrow \pi^*$ para graus de conjugação n distintos. Admitindo o funcional E_n (Eq. (2.121)) para pequenos oligômeros, a dispersão de energia não homogênea depende de $1/n^2$, de acordo com Hemley⁶⁸ e Granville⁶⁹. Consideramos a Eq. (2.124) na largura da distribuição de energia substituindo d por d_n na Eq. (2.117). A Eq. (2.124) mostra a correlação entre os parâmetros d_1 com o alargamento homogêneo da forma de linha, definido anteriormente na Eq. (2.117), e d_2 com o alargamento não homogêneo devido à dispersão do *gap* de energia $1/n$ para comprimentos diferentes de segmentos conjugados, na forma:

$$d_n = d_1 + \frac{d_2}{n^2}. \quad (2.124)$$

É importante enfatizar que somente a energia homogênea é considerada se $d_2 = 0$. A Eq. (2.124) segue um comportamento semelhante à modelagem obtida por Meier e colaboradores⁷⁰ e o procedimento utilizado por Gierschner e colaboradores⁷¹, na qual contém uma convolução pela distribuição Gaussiana em função do alargamento não homogêneo e uma distribuição exponencial causada por uma excitação térmica dos modos de torção dos anéis. Nota: o alargamento não homogêneo d_n (Eq. (2.124)) introduz uma contribuição distinta na forma de linha de absorbância (Eq. (2.118)), isto é, para a região de menores energias o termo $\sim 1/n^2$ (graus de conjugação grandes) e para a região de maiores energias o termo $\sim 1/n^4$ (graus de conjugação pequenos). Independentemente de sistemas poliméricos, esta formulação pode ser aplicada a qualquer semicondutor que apresente uma relação de energia apresentada na Eq. (2.121).

2.8.1.3 Momento de dipolo de transição segundo Chang

Chang e colaboradores investigaram os espectros de absorção e de fotoluminescência do MEH-PPV dissolvido em clorofórmio.⁶⁰ Segundo a teoria do exciton molecular, um sistema conjugado de geometria linear possui energia:⁶⁰

$$E_L = E_0 + 2\beta \cos\left(\frac{\pi L}{NN+1}\right), \quad (2.125)$$

onde NN é o número de unidades (meros), $L = 1, 2, 3, \dots, NN$, E_0 é a energia do estado excitado de cada unidade e β é força de interação entre as unidades de primeiros vizinhos. A correspondente função de onda é dada por:

$$\Phi_L = \sum_{j=1}^{NN} a_j^L \psi_j. \quad (2.126)$$

O momento de dipolo de transição é definido como:

$$\vec{\mu}_{NN}^L = \sum_{j=1}^{NN} a_j^L \vec{\mu}_j \quad (2.127)$$

com

$$a_j^L = \sqrt{\frac{2}{NN+1}} \sin\left(\frac{\pi j L}{NN+1}\right), \quad (2.128)$$

sendo $\vec{\mu}_{NN}^L$ o momento de dipolo de transição de cada unidade. Admitindo $\vec{\mu}_{NN}^L = \vec{\mu}$ para todas as unidades, temos:⁶⁰

$$\left|\vec{\mu}_{NN}^L\right|^2 = \frac{2\left|\vec{\mu}\right|^2}{(NN+1)} \left[\cot g\left(\frac{\pi L}{2N+2}\right)\right]^2, \quad (2.129)$$

onde $L = 1, 3, 5, \dots$

No item 5.3.2 empregaremos a Eq. (2.129) na tentativa de ajustar o funcional do momento de dipolo elétrico de transição eletrônica.

2.8.2 Polímeros em rede com correlação de curto alcance

2.8.2.1 Introdução

Os polímeros possuem uma grande liberdade orientacional e podem ser mapeados num caminho aleatório. O passeio aleatório não contempla nenhuma forma de interação intracadeia, presente no caso de um polímero real, portanto, trata-se de uma cadeia ideal. Também permite o cruzamento da cadeia consigo mesma. Filmes densos no estado amorfo (*polymer melt*) são um dos casos em que os polímeros se comportam como se tivessem uma cadeia ideal.

J. C. F. A. Santos⁷² modelou um filme denso no estado amorfo como um conjunto de cadeias ideais numa rede cúbica de parâmetro de rede. Pesquisadores como Orr⁷³ e outros^{74; 75; 76} introduziram o modelo de polímeros em rede, descrevendo o polímero por meio de uma sequência contínua de arestas de uma rede cúbica (Figura 2.15).

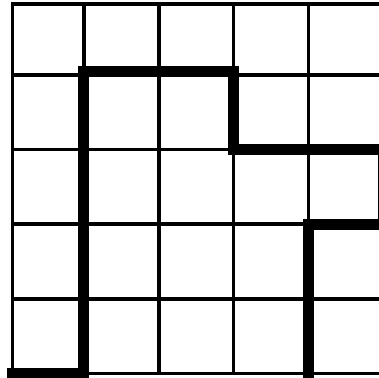


Figura 2.15 Modelo de rede quadrada de uma cadeia polimérica bidimensional. As porções retas são segmentos.

2.8.2.2 Distribuição de segmentos

Para determinada cadeia de tamanho N_{cad} , q-segmentos são definidos por uma porção retilínea desta cadeia e n_q é o número de q-segmentos na cadeia. Para a cadeia mostrada na Figura 2.15, por exemplo, foram utilizados os parâmetros $n_1 = 4$, $n_2 = 3$ e $n_4 = 1$.

No modelo de J. C. F. A. Santos⁷² foi introduzido dois tipos de correlação de curto alcance. No primeiro caso, fixou-se a distribuição de probabilidade de um passo como função da orientação do passo precedente. A probabilidade de um passo estar na mesma direção do precedente é p e a probabilidade das demais direções são descritas por cinco possibilidades, na forma $(1 - p)/5$. No caso descorrelacionado $p = 1/6$. A correlação pretende modelar a rigidez da cadeia polimérica. No segundo caso, a probabilidade de passo reverso é nula, ou seja, evita-se o cruzamento da cadeia consigo mesma em curtas distâncias. Os dois casos não são dependentes e foram considerados em conjunto.

O valor médio do número de q-segmentos numa cadeia de tamanho N_{cad} é expresso por:⁷²

$$\langle n_q \rangle = \frac{(1-p)}{p^{1-q}} [2 + (1-p)(N_{cad} - q - 1)], \quad (2.130)$$

onde p representa a probabilidade da conformação. A expressão acima vale somente para $q \neq N_{cad}$. Se $q = N_{cad}$ implica que $\langle n_{N_{cad}} \rangle = p^{N_{cad}-1}$. A expressão (2.130) vale com a inclusão de apenas rigidez ou com a inclusão de rigidez e impedimento de passo reverso. Esta expressão será utilizada como funcional para a distribuição de segmentos conjugados poliméricos na seção 5.5.

CAPÍTULO 3

FOTOFÍSICA DE POLÍMEROS CONJUGADOS EMISSORES DE LUZ

3 Fotofísica de polímeros conjugados emissores de luz.

3.1 Modelo físico da estrutura de polímeros conjugados

Processo fotofísico é aquele em que a molécula é levada para diferentes estados energéticos, preservando sua identidade química.⁷⁷ O excesso de energia oriundo da absorção de luz é dissipado por meio de mecanismos de relaxação dos estados excitados. Dependendo da quantidade de espécies envolvidas, os processos fotofísicos podem ser classificados como unimoleculares e bimoleculares. Enquanto que no processo unimolecular a própria molécula possui mecanismos que dissipam a energia luminosa absorvida, no processo bimolecular ocorre a transferência de energia de uma molécula para outra.

A Figura 3.1 mostra um diagrama de energia, denominado *diagrama de Jablonski*, que representa de uma maneira fenomenológica os processos fotofísicos unimoleculares.⁷⁷ Esta figura apresenta o estado singlete fundamental S_0 , os estados singletos excitados S_1 e S_n e os estados tripletos excitados T_1 e T_n . Também são apresentados os níveis vibracionais e os possíveis processos de relaxação intrabanda. No estado singlete a molécula possui configuração eletrônica nos quais os spins são antiparalelos, gerando um momento de spin total nulo. No estado tripleto a configuração eletrônica é composta por spins paralelos, resultando em uma configuração total de spins diferente de zero.⁷⁸

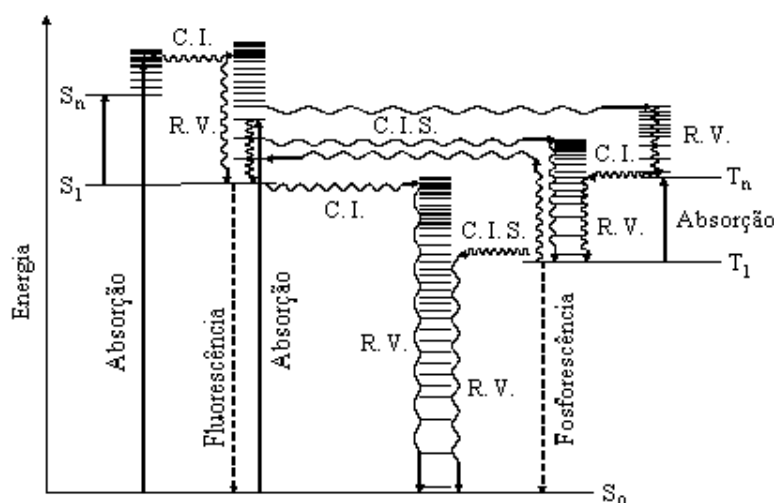


Figura 3.1 Diagrama de Jablonski, sendo R. V.: relaxação vibracional, C. I.: conversão interna e C. I. S.: cruzamento intersistema. As flechas sólidas e pontilhadas simbolizam transições radiativas, as flechas onduladas simbolizam transições não radiativas (figura adaptada da referência⁷⁹).

Há duas formas de processos de relaxação: radiativos e não radiativos. No primeiro processo, a energia extra é liberada em forma de fótons, no segundo, a energia em excesso é usada na modificação do estado de spin da molécula ou é dissipada em forma de calor. De acordo com a multiplicidade dos níveis nos quais ocorre a relaxação, os processos radiativos podem ter dois tipos de emissão: a fluorescência e a fosforescência. O primeiro processo é a emissão devido ao decaimento entre dois níveis de mesma multiplicidade e o segundo é a emissão devido ao decaimento entre níveis de multiplicidades distintas. Analogamente, os processos não radiativos também são classificados em função da multiplicidade dos níveis entre os quais ocorre a relaxação, sendo chamados de conversão interna (mesma multiplicidade) e cruzamento intersistema (multiplicidade diferente).

A Figura 3.2 representa o modelo físico da estrutura eletrônica dos polímeros conjugados. A estrutura química de polímeros conjugados é determinada essencialmente pelas ligações entre carbonos (Figura 3.2a), conforme vimos na Figura 2.2. Estas ligações são descritas em termos de ligações σ , formadas pela superposição de orbitais híbridos sp^2 no plano da molécula, e pelas ligações π , que resultam da superposição dos orbitais p_z entre carbonos adjacentes.⁸⁰ Nos polímeros, a superposição dos orbitais p_z gera estados não localizados, cuja descrição é feita pelo formalismo da teoria de bandas aplicada a uma cadeia unidimensional infinita e periódica. Em razão dos orbitais moleculares entre carbonos adjacentes possuírem um elétron por sítio, a banda de valência ou banda π (estados ligantes) de menor energia será completamente ocupada. A banda de valência está separada dos estados superiores desocupados (banda de condução formada por estados antiligantes ou banda π^*) por uma lacuna de energia E_n de aproximadamente 2 eV, conferindo um caráter semicondutor ao polímero (Figura 3.2b). Ao longo da cadeia principal dos polímeros conjugados identifica-se pelo menos um caminho onde há uma alternância de ligações simples e duplas entre carbonos adjacentes (dimerização ou instabilidade de Piers²⁷), tal como o poliacetileno e o PPV, representados na Figura 3.2a. O grau de conjugação n é definido pelo número de unidades monoméricas sem interrupção. Em uma molécula com grau de conjugação n , a estrutura eletrônica é representada por uma relação de dispersão de energia com a formação das bandas π - π^* a partir de orbitais moleculares não localizados, com uma região de energia proibida (*gap*) entre os estados moleculares HOMO e LUMO (Figura 3.2b).

Na realidade, as cadeias poliméricas constituem-se de segmentos com distintos graus de conjugação n ,⁸⁰ de modo que os estados eletrônicos π - π^* são bastante afetados devido ao confinamento quântico (como um elétron em uma caixa) que se torna claro para valores pequenos de n ($n < 10$), isto é, para segmentos conjugados pequenos. Portanto, nosso modelo físico se baseia na presença destes estados eletrônicos localizados em algumas unidades repetitivas, dadas por uma distribuição de tamanhos de segmentos conjugados (oligômeros) ao longo da cadeia principal do polímero. Esta distribuição é causada pela quebra de conjugação provocada por defeitos conformacionais, tais como torções, degradação estrutural (reações do tipo foto-oxidativa ou termo-oxidativa), regiões não conjugadas ou defeitos estruturais. Também é possível introduzir neste modelo o acoplamento dos níveis eletrônicos com os níveis vibracionais para estudar da forma de linha espectral de materiais poliméricos.

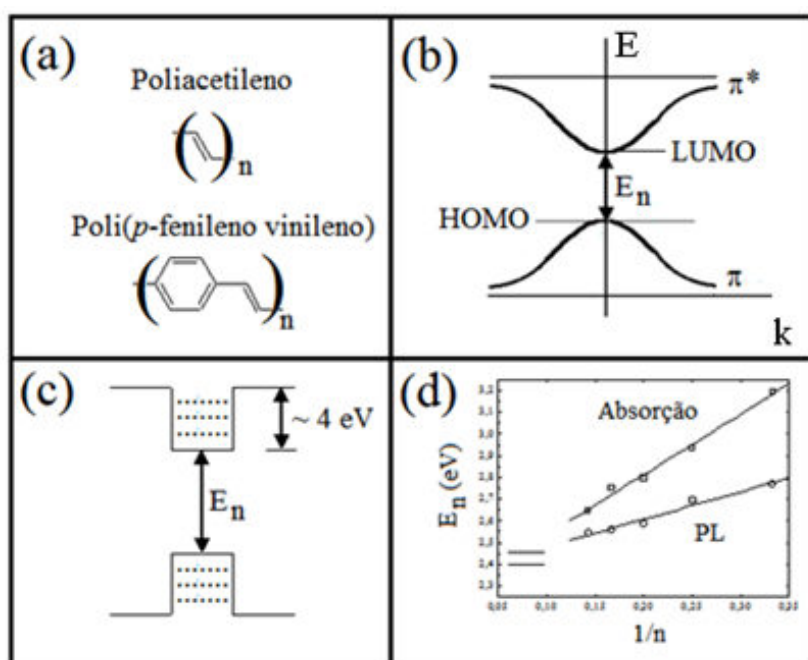


Figura 3.2 Esquema da estrutura eletrônica de polímeros conjugados (a), estrutura de bandas (b), diagrama de energia na representação de coordenadas (c) e variação da energia do pico de zero-fônon na absorção e fotoluminescência (PL) em função do tamanho do oligômero de PPV ($3 \leq n \leq 7$) a temperatura ambiente (os traços horizontais são as energias de transição zero-fônon do PPV)⁸¹ (d).

A cadeia polimérica pode ser representada por um diagrama de energia na representação de coordenadas, conforme mostra a Figura 3.2c. Ela é composta por segmentos conjugados (estados não localizados dependentes de n) de tamanhos

diferentes separados por segmentos não conjugados (estados localizados independentes de n). A região do polímero conjugado tem uma energia de *gap* menor (devido a não localização dos orbitais moleculares) que na outra região (estados eletrônicos localizados dados pela estrutura eletrônica das moléculas que compõem a unidade monomérica). O resultado é um sistema quase unidimensional (semelhante a fios quânticos) com uma modulação da energia de *gap* (*band off set*) ao longo da cadeia polimérica principal com uma diferença em torno de 4 eV. Esta diferença energética é suficiente para confinar os portadores de carga em uma região espacial finita e “similar” a poços quânticos unidimensionais. Logo as funções de ondas de elétrons π^* e buracos π devem satisfazer as condições de contorno estabelecidas pelo poço quântico (Figura 3.2c), fazendo com que os mesmos assumam estados discretos de energia dependentes das dimensões $L = na$ do segmento conjugado (a é o tamanho da unidade do monômero).

A energia do exciton é afetada pela variação do grau de conjugação dos segmentos conjugados, assim como a variação da energia de transição eletrônica do estado fundamental, por exemplo, para oligômeros de PPV de 3 a 7 unidades (veja a Figura 3.2d), pois o tamanho dos poços quânticos é mudado. Existe uma dependência não linear da energia E_n em função de n , semelhante à *excitons* (estado ligado em que um elétron e um buraco são atraídos eletrostaticamente) confinados em poços quânticos em semicondutores inorgânicos de GaAs/Ga_{1-x}Al_xAs⁸². Para grandes valores de n ($n > 15$), a energia $E_n \approx 2,3$ eV é considerada a energia de *gap* do PPV^{65; 83}. Este modelo é comparado experimentalmente para vários polímeros, tais como o poli(3-hexiltiofeno) (P3HT)⁶⁵ e o poli(para-fenileno) (PPP)⁸⁴.

Além dos defeitos estruturais incorporados aos polímeros durante o processamento em solução, as cadeias poliméricas apresentam mudanças conformacionais relacionadas a distorções angulares aleatórias entre as unidades monoméricas adjacentes, por exemplo, na modificação das ligações *cis* para *trans*.⁸⁵ As torções favorecem uma variação do comprimento de conjugação ao longo da cadeia polimérica. Estes comprimentos são efetivamente menores do que o comprimento de toda a cadeia polimérica, sendo que suas variações estatísticas geram uma distribuição de segmentos conjugados responsável pelo surgimento da banda de absorção devido a transição entre bandas π - π^* . Existem dois tipos possíveis de torções capazes de realizar mudanças conformacionais e criar a distribuição de segmentos conjugados: (i) inversões

abruptas^{86, 87} e (ii) desordem conformacional⁸⁸. Analogamente, tal como em sistemas desordenados unidimensionais,⁸⁹ a desordem conformacional está relacionada ao surgimento de torções ao longo da cadeia do polímero, assim, os elétrons passam a se localizar em pequenas extensões da cadeia polimérica, pois a função de onda eletrônica não pode ser estendida ao longo de toda a cadeia, o que dificulta a existência de uma cadeia polimérica totalmente conjugada. Já as inversões abruptas produzem torções angulares (barreiras “infinitas”) não permitindo a correlação entre os elétrons ao longo da cadeia polimérica.

Em geral, uma cadeia polimérica pode ser representada como mostra a Figura 3.3, tal como um copolímero estatístico com uma distribuição de segmentos conjugados e de segmentos não conjugados, pela quebra de conjugação em função de defeitos estruturais, por torções da cadeia principal e mudanças nas ligações duplas de *trans* para *cis*.⁸⁵ Deste modo, os polímeros conjugados possuem uma distribuição efetiva de segmentos conjugados ao longo de sua cadeia com graus efetivos de conjugação de no máximo 10 a 15 unidades monoméricas⁸¹ de forma similar.

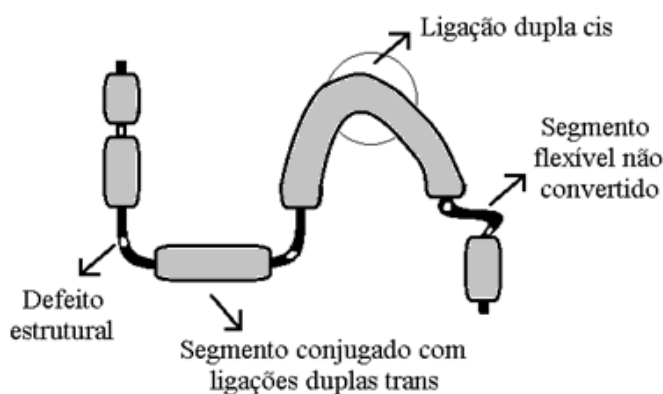


Figura 3.3 Representação conformacional da quebra de conjugação de um copolímero estatístico com formação de defeitos estruturais e de ligações *cis* na região dos segmentos conjugados.

Dado que o domínio de comprimentos de conjugação das cadeias poliméricas é muito amplo, o formalismo teórico baseado em cálculos de química quântica semi-empírica (também conhecida como teoria do orbital molecular) descreve razoavelmente bem a estrutura eletrônica, por exemplo, do PPV.⁹⁰ Além disso, a promoção de um

elétron de um estado π para um estado π^* resulta na modificação da conformação molecular de equilíbrio, observado experimentalmente pelo forte acoplamento entre os estados eletrônicos e vibracionais nas transições ópticas.⁹⁰ Portanto, este modelo físico deve incluir o acoplamento de um conjunto de estados vibracionais para cada estado eletrônico. A Figura 3.4 mostra o acoplamento dos níveis de energia eletrônico com os modos vibracionais em macromoléculas. Os estados HOMO e LUMO da estrutura de banda indicada na Figura 3.2b são apresentados, respectivamente, com as letras *a* e *b* no diagrama energético da Figura 3.4. Este diagrama é representado pela soma da energia potencial vibracional ao nível de energia eletrônico em coordenadas normais de vibração (*Q*).

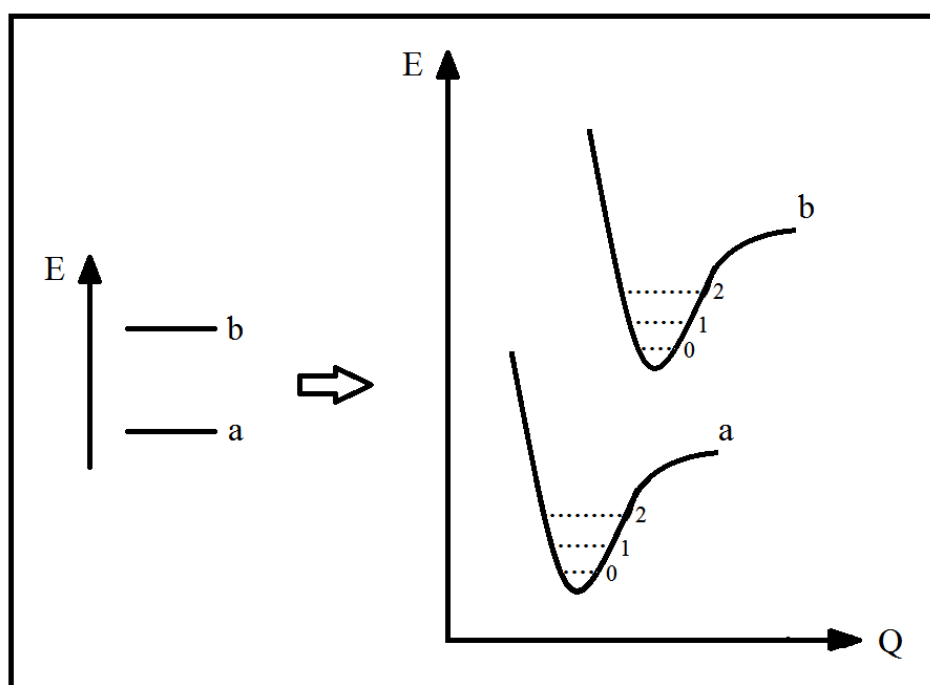


Figura 3.4 Esquema dos níveis de energia do acoplamento elétron-fônon. Inicialmente temos os estados eletrônicos **a** (HOMO) e **b** (LUMO) que são somados a energia potencial vibracional sendo representados nas coordenadas normais de vibração da macromolécula.

A Figura 3.5 ilustra o modelo físico utilizado na descrição das propriedades ópticas de polímeros conjugados. A cadeia polimérica é composta por segmentos conjugados (estados não localizados dependentes de *n*) de tamanhos distintos separados por segmentos não conjugados ou defeitos estruturais. Esta estrutura de energia associada se equivale a poços quânticos quase unidimensionais, onde as linhas

pontilhadas nos poços indicam os estados localizados e os estados LUMO para as bandas de energia π e π^* .⁷⁹

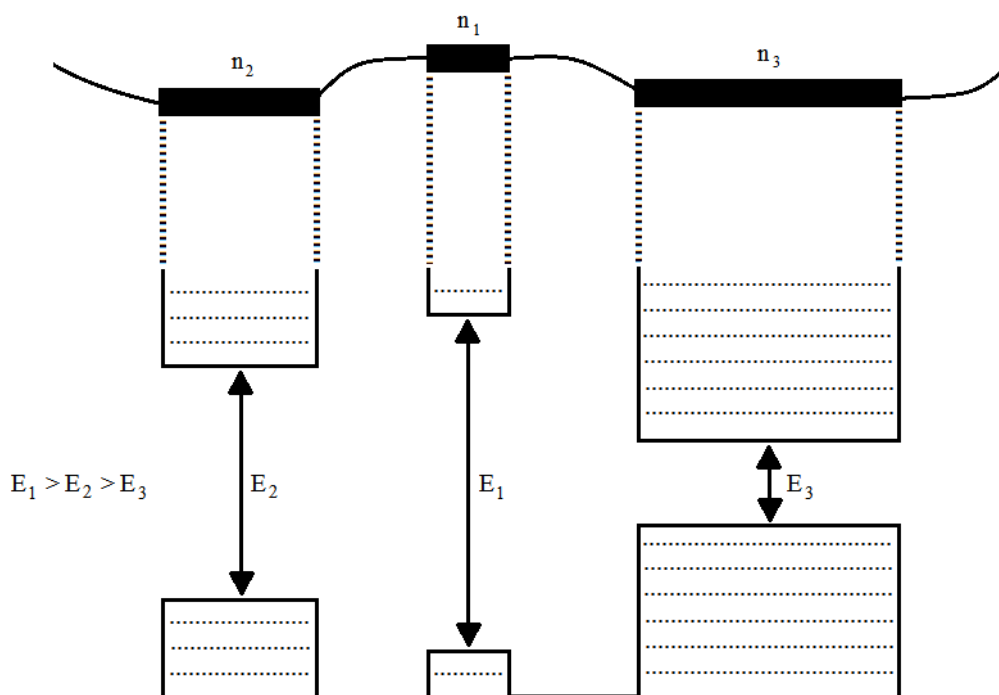


Figura 3.5 Esquema do modelo físico exibindo segmentos conjugados (estados não localizados dependentes de n , representados pelos retângulos pretos) de tamanhos diferentes separados por segmentos não conjugados (estados localizados independentes de n , representados pelas linhas pretas).

Como os estados eletrônicos são acoplados ao espectro vibracional da cadeia do polímero (Figura 3.4), os espectros de absorção e de emissão nos semicondutores orgânicos podem ser esquematizados de acordo com a Figura 3.6.⁹¹ Nesta figura, as energias do estado fundamental **a** e excitado **b** são representadas em coordenadas normais (Q), bem como os potenciais e as energias dos modos vibracionais (estado fundamental **a**: 0, 1, ... e estado excitado **b**: 0, 1, ...) que geralmente são deslocados espacialmente devido a diferenças na conformação. Este deslocamento define o acoplamento entre os estados eletrônicos e vibracionais durante a transição óptica, podendo ser caracterizada pelo *fator de Huang-Rhys* (veja a seção 2.7). Os processos de relaxação dentro da banda de energia, após a excitação, definem a separação entre os espectros de absorção e emissão (conhecido por *deslocamento Stokes*). As transições ópticas entre dois estados moleculares (absorção **a** $\rightarrow$ **b** e emissão **b** $\rightarrow$ **a**) estão

indicadas por linhas verticais na Figura 3.6, denominadas transições de *Franck-Codon* (veja a seção 2.6.1). Além disso, é necessário considerar outros fatores como a distribuição de segmentos conjugados e processos de relaxação de energia não radiativos.

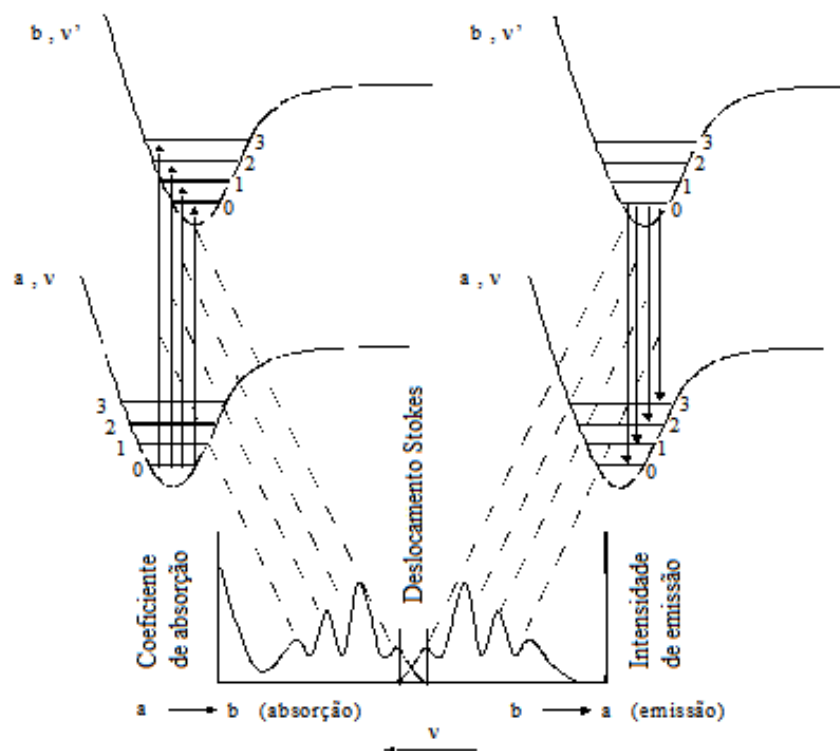


Figura 3.6 Processo de absorção e emissão entre estados moleculares com acoplamento elétron-rede (figura adaptada da referência⁷⁹).

O espectro de absorção, neste modelo físico, é descrito pela superposição de transições eletrônicas ($\pi \rightarrow \pi^*$) com um peso que depende da distribuição de tamanhos de segmentos conjugados n , formado uma região espectral ampla de energia entre 2,3 eV a 4,2 eV (região UV-Vis). Este modelo de distribuição de segmentos conjugados está em concordância com os cálculos feitos por J. Orbzut⁹⁰ e J. Yu^{60; 62; 92}.

As transições radiativas (luminescência) ocorrem entre as bandas π^* e π ($\pi^* \rightarrow \pi$), segundo a Figura 3.6, depois da relaxação energética nos portadores de carga excitados para o fundo da banda π^* (estado LUMO). Durante a relaxação energética podem ocorrer processos competitivos relacionados à (1) difusão de carga, (2) hopping (ou tunelamento) e/ou (3) transferência de energia (mecanismo de Förster)⁹³ para regiões de

menor energia, isto é, para segmentos com grau de conjugação maiores. Estes processos estão ilustrados na Figura 3.7. Durante o processo de relaxação energética, os portadores de carga podem também se recombinar não radiativamente por fônons ou capturados por defeitos (armadilhas - *traps*) representados no trajeto (4) da Figura 3.7.

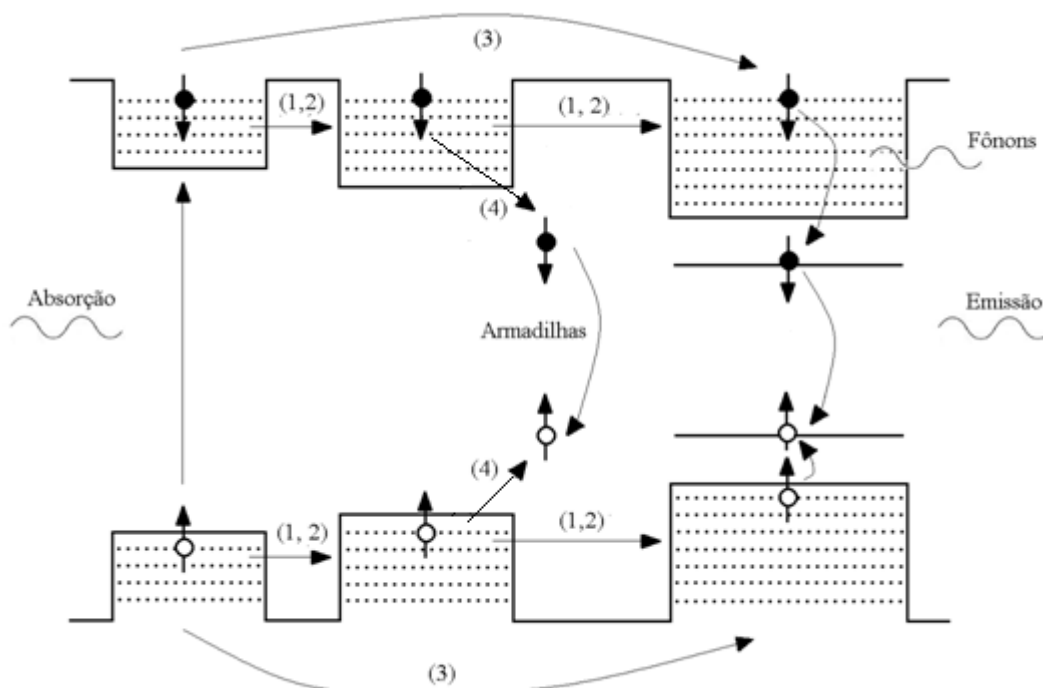


Figura 3.7 Esquema dos processos de transporte de carga ao longo de uma cadeia polimérica principal por (1) difusão de carga, (2) tunelamento (*hopping*) e/ou (3) transferência de energia (mecanismo de Förster). A emissão radiativa ocorre por meio do estado de *exciton* singleto. O diagrama também mostra o mecanismo de recombinação não radiativa (4) por captura de portadores (armadilhas).

Um dos mecanismos da redução da intensidade de emissão (*quenching*) de um estado excitado singleto (ou tripleto) é a *transferência de energia por ressonância*. Num sistema de duas moléculas temos:



sendo



e



em que SS é uma espécie absorvente (*absorbing species*), SS^* é um estado singlete excitado, QQ é uma espécie supressora (*quencher*), QQ^* é seu correspondente estado excitado, $h\nu_i$ e $h\nu_f$ são as energias dos fótons incidente e emitido, respectivamente. O processo descrito pela Eq. (3.1) pode ser explicado da seguinte forma: o campo elétrico oscilante da radiação eletromagnética incidente induz uma oscilação no momento de dipolo elétrico em SS . A espécie SS absorve energia se a frequência da radiação incidente for $\nu = \Delta E_{SS}/h$, onde ΔE_{SS} é a energia de separação entre os estados eletrônicos, fundamental e excitado, de SS (h é a constante de Planck). O dipolo oscilante em SS pode interagir com os elétrons ligados a uma molécula vizinha QQ pela indução de uma oscilação de seu momento de dipolo. Se a frequência de oscilação do dipolo em SS for $\nu = \Delta E_{QQ}/h$, então, QQ absorverá energia de SS . De acordo com a teoria de Förster⁹⁴, esta transferência de energia é eficiente quando: a distância de separação entre a espécie doadora e a espécie aceitadora é pequena (da ordem de nanômetros) e os fótons emitidos pelo estado excitado da espécie doadora podem ser absorvidos diretamente pela espécie aceitadora.³⁸ A transferência de energia pelo mecanismo de Förster⁹⁵ é bastante eficiente e percorre longas distâncias (~ 100 Å) envolvendo uma ressonância entre níveis de energia eletrônico-vibracional por meio da interação de dipolo elétrico.^{91; 93}. Neste caso, os portadores de carga são transferidos de segmentos de grau de conjugação menores (energia de *gap* ~ 4 eV) para segmentos de grau de conjugação maiores (energia de *gap* $\sim 2,4$ eV). Este processo pode ainda ocorrer intracadeias poliméricas fazendo com que os portadores migrem para as regiões de maior grau de conjugação. A Figura 3.8 mostra como é o processo de transferência de energia.⁹⁵ Este diagrama apresenta a variação da posição energética dos orbitais HOMO e LUMO em função do número de unidades repetitivas n . Esta variação de energia, em relação ao nível de vácuo, é verificada tanto por meio de cálculos teóricos⁹⁶ por meio de um modelo teórico semelhante ao modelo proposto por Su, Scheffer e Heeger, denominado SSH, quanto experimentalmente⁹⁷, a partir de medidas de eletroluminescência em oligômeros de PPV.

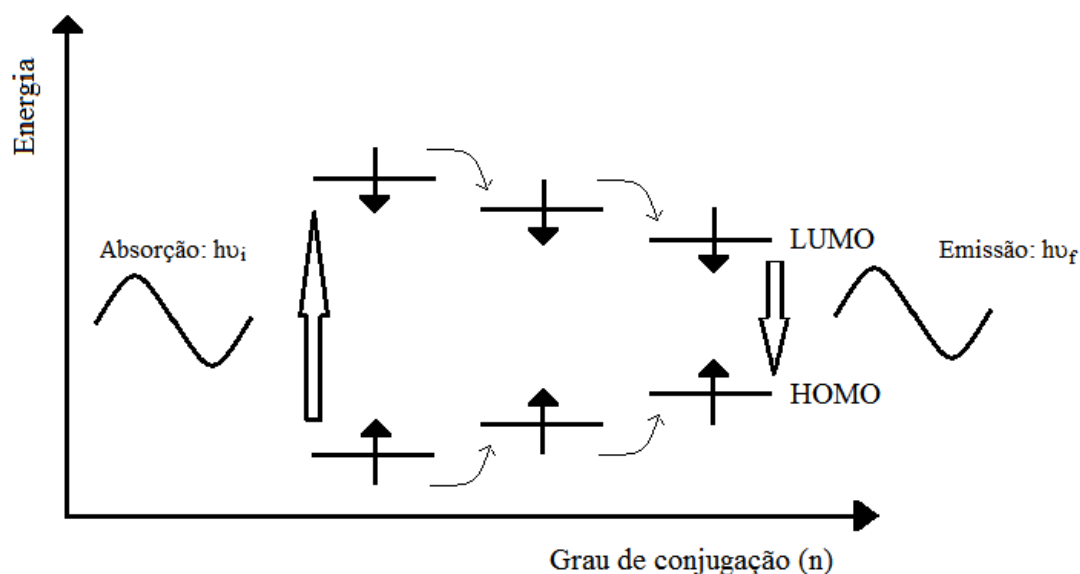


Figura 3.8 Processo de transferência de energia ao longo de uma cadeia polimérica ou entre cadeias poliméricas.⁹⁵

As formas espectrais da absorção e da emissão (Figura 3.6) dependem também do momento de dipolo elétrico de transição eletrônica entre os estados fundamental e excitado. A Figura 3.9 mostra a dependência do quadrado do módulo do momento de dipolo elétrico de transição $\vec{\mu}_{ab}$ em função do grau de conjugação n de oligômeros de PPV. Para graus de conjugação pequenos, observa-se uma dependência linear com n ,⁶⁵ no entanto, o aumento de n deve conduzir a uma saturação de $\left|\vec{\mu}_{ba}\right|^2$ devido, por exemplo, a efeitos de confinamento de excitons.

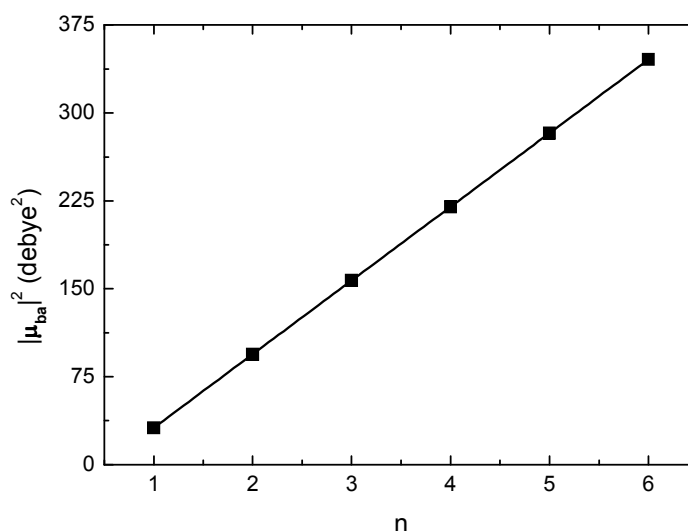


Figura 3.9 Quadrado do módulo do momento de dipolo ao quadrado induzido em função do grau de conjugação (n) do PPV.⁶⁵

Podemos concluir que os semicondutores orgânicos podem ser modelados considerando uma distribuição de segmentos com distintos graus de conjugação, de modo que os estados eletrônicos $\pi-\pi^*$ fiquem profundamente afetados devido ao confinamento quântico (como um elétron em uma caixa) e a diferença de energia (no mínimo 4 eV) entre os segmentos conjugados e não conjugados. Parâmetros tais como a energia de *gap* (E_n) e o momento de dipolo elétrico de transição eletrônica ($\vec{\mu}_{ab}$) são encontrados em estudos teóricos e experimental de estrutura eletrônica de oligômeros.^{69;}

81; 85; 86

3.2 Poli(*p*-fenileno vinileno) - PPV

3.2.1 Síntese

Filmes de PPV são sintetizados geralmente a partir do uso de um polieletrólito precursor, o poli-(cloreto de xilideno tetrahidrotiofeno) (PTHHT)⁹⁸ indicado por (1) na Figura 3.10. O PPV totalmente conjugado é obtido após a eliminação do grupo de saída sulfônico pelo tratamento térmico do filme de PTHHT geralmente a 300 °C por 6 h (processo de conversão (a) na Figura 3.10). O grau de conversão pode ser variado em temperaturas moderadas (140 – 250 °C), gerando um copolímero com sequências

alternadas de segmentos conjugados (PPV) e não conjugados (PTHT) ao longo da cadeia polimérica.

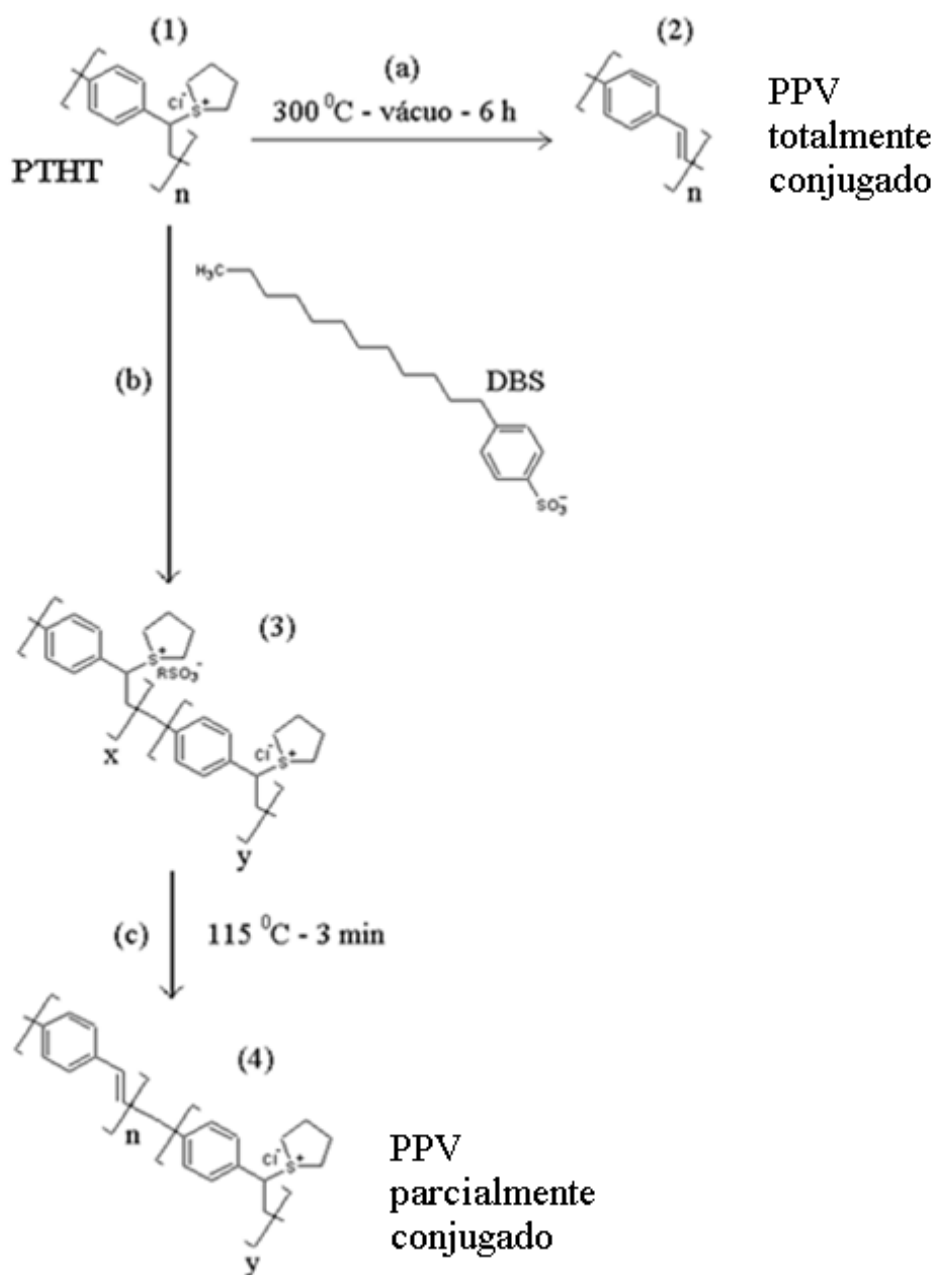


Figura 3.10 Esquema do processo de conversão do PPV em diferentes temperaturas.⁷⁹ (a) Rota convencional de tratamento térmico. (b) Adição do DBS ao PTHT com a formação de um copolímero estatístico, tendo o tetraidrotiofeno das unidades monoméricas complexado com o contra-íon DBS (x) e Cl^- (y). (c) Processo de eliminação do grupo de saída de tetraidrotiofeno complexado com o contra-íon DBS a baixas temperaturas (115°C) com tempos rápidos (3 min).

Uma rota alternativa⁹⁹ de síntese de PPV consiste em produzir o copolímero (4) pela substituição parcial do contra-íon Cl^- pelo ânion de cadeia longa do sal de dodecilbenzenosulfato de sódio (DBS^-), de acordo com o processo (b) da Figura 3.10, produzindo o copolímero (3). Com o contra-íon DBS^- , o processo de eliminação do grupo sulfônico pode ocorrer em temperaturas baixas (processo (c) a 115°C), quando comparadas a saída do íon Cl^- (processo padrão (a) a 300°C). Assim, torna-se possível obter filmes com alta estabilidade térmica e diferentes graus de conjugação n . A variação da concentração de DBS^- na solução precursora permite controlar, de forma empírica, o tamanho do segmento conjugado ao longo do copolímero (4).

3.2.2 Processamento dos filmes de PPV

Uma das etapas mais essenciais para o estudo das propriedades ópticas e eletrônicas de polímeros condutores está fundamentada na boa qualidade de processamento de filmes finos (~100 nm) e ultrafinos (~10 nm). As dificuldades mais comuns para se obter bons filmes poliméricos estão relacionadas à incorporação de defeitos estruturais e desordem às cadeias poliméricas. Tais fatores são, por exemplo, responsáveis pela introdução de centros supressores de luz (caminhos não radiativos). As técnicas mais comuns utilizadas para a produção de filmes e dispositivos são: *casting* e *spin-coating*¹⁰⁰, camada-por-camada (*layer-by-layer*)¹⁴ e Langmuir-Blodgett¹⁵. Os filmes poliméricos produzidos por estas técnicas são morfologicamente diferentes, com empacotamentos e ordenamentos moleculares em graus distintos, afetando diretamente as interações intra e intermoleculares nas cadeias poliméricas.

3.2.2.1 Filmes *casting*

Para o preparo dos filmes por *casting*, uma solução aquosa do polímero precursor, PTHT, é gotejada sobre um substrato sólido limpo e hidrofílico, em seguida, é colocada em uma estufa a vácuo. Para garantir maior homogeneidade no filme, o vácuo deve ser lento. Este tipo de filme não apresenta qualquer tipo de ordenamento molecular. Isto se deve ao fato de o PTHT, solúvel em água, não possuir nenhum grau de ordem, por estar mais enovelado. Os filmes *casting* apresentam uma razoável homogeneidade macroscópica e que depende fortemente da concentração da solução usada e da taxa de evaporação do solvente. Filmes *casting* de PPV preparados a

partir da rota convencional de conversão térmica a altas temperaturas (230 °C) durante duas h sob vácuo (0,1 atm) apresentam uma espessura entre 0,8 a 3,0 μm .⁷⁹

3.2.2.2 Filmes spin-coating

A técnica de *spin-coating* (SC) é também conhecida como *spin-cast*. Um rotor (*spinner*) é usado para se obter filmes poliméricos da ordem de 100 a 200 nm. Geralmente, os filmes obtidos possuem alto grau de uniformidade e homogeneidade quando controladas a aceleração e a velocidade angular do rotor. Porém, esta técnica é dependente de fatores, tais como: volatilidade do solvente, viscosidade e concentração do solvente-soluto, tempo e velocidade angular de rotação. A produção dos filmes é feita pelo gotejamento em excesso do material (PTHT) no centro do substrato, sendo este colocado a girar com velocidade angular e tempo de rotação pré-definidos.

A Figura 3.11 ilustra os procedimentos para o preparo de filmes SC. Na primeira etapa, a força gravitacional e as interações com o substrato atuam sobre a solução espalhada, na qual deve ser feita em excesso. Na segunda etapa, predominam as forças de rotação, do começo da aceleração angular do substrato até que atinja sua velocidade angular final. Durante esse período, o excesso da solução começa a ser expelido do substrato formando um filme líquido não uniforme. A partir deste ponto, as forças viscosas começam a atuar (terceira etapa) produzindo geralmente filmes uniformes, apesar de que nas bordas do substrato existe um acúmulo de material que depois é ejetado na forma de gota. Na última etapa, o filme, finalmente, começa a se estabilizar e o solvente evapora sobre a ação da força de centrifugação. Em seguida, o processo é dominado pela evaporação do solvente.

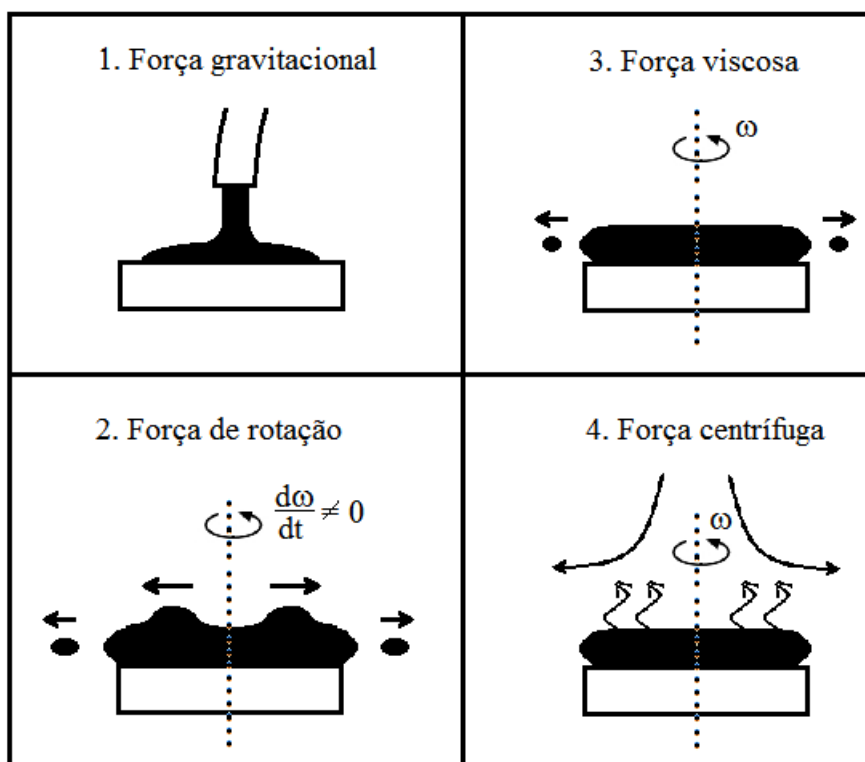


Figura 3.11. Etapas de formação de um filme *spin-coating*.

3.2.2.3 Filmes de Langmuir-Blodgett

O equipamento utilizado na produção de filmes de Langmuir-Blodgett (LB) está esquematizado na Figura 3.12. Ele é tradicionalmente chamado de cuba de Langmuir e é composto por um sensor de pressão superficial, prova de potencial de superfície, barreiras móveis para expansão e compressão dos filmes e sistema de imersão do substrato na subfase. Geralmente, a cuba é feita de um material polimérico inerte, tal como o isopolipropileno, sob uma base metálica (alumínio), que pode conter um trocador de calor para o controle da temperatura.

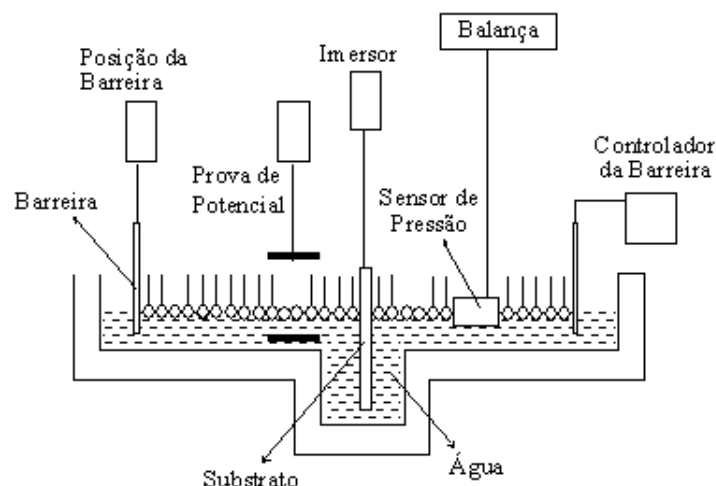


Figura 3.12. Representação esquemática de uma cuba de Langmuir.

O material a ser utilizado pela técnica LB é dissolvido em um solvente orgânico apropriado (por exemplo, o clorofórmio) e espalhado na superfície da subfase aquosa. Num breve intervalo de tempo, o solvente se evapora e as moléculas se espalham por toda a superfície da água. Esta camada monomolecular (monocamada Langmuir) é comprimida até que as moléculas se alinhem em uma disposição regular. Filmes LB são produzidos a partir da imersão de um substrato limpo dentro da monocamada imersa na subfase aquosa de acordo com a ilustração da Figura 3.13.¹⁵ Uma estrutura de multicamadas é obtida com mergulhos repetitivos do substrato na subfase. Uma boa deposição depende da natureza das moléculas das monocamadas, das condições da subfase, tais como pH, temperatura e conteúdos iônicos, além das velocidades de imersão, retirada do substrato (velocidade de mergulho) e do caráter do substrato (hidrofílico ou hidrofóbico).

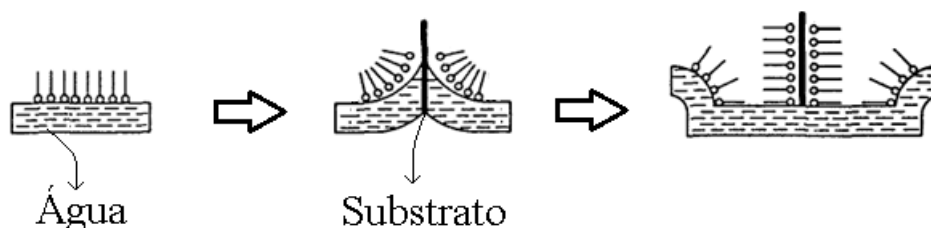


Figura 3.13 Deposição de uma monocamada.

Há basicamente três processos de deposição em filmes LB: tipo X – apenas durante a imersão do substrato, tipo Y – na subida e descida do substrato e tipo Z – apenas na subida do substrato. A Figura 3.14 mostra como é o ordenamento molecular de cada um destes processos.

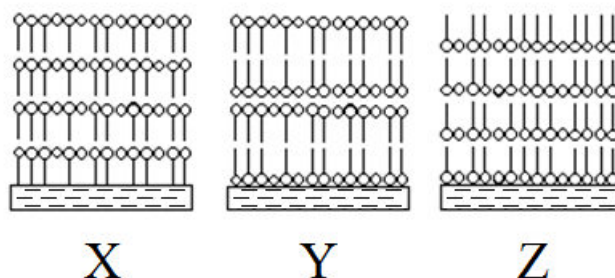


Figura 3.14. Representação esquemática do ordenamento molecular para cada forma de deposição de filmes LB.

3.2.2.4 Camada por camada ou layer-by-layer

Filmes ultrafinos de polímeros conjugados (com espessura de aproximadamente 10 nm), altamente ordenados, podem ser obtidos por meio da técnica de deposição de múltiplas camadas moleculares, conhecida por camada por camada ou *layer-by-layer* (LbL). Essa técnica é vantajosa em relação à técnica LB devido ao seu baixo custo de produção, a não exigência de um controle do ambiente onde os filmes são produzidos (sala limpa) e por dispensar a utilização de uma cuba de Langmuir.

A adsorção de líquidos em sólidos se processa por interações entre solvente, soluto e substrato e pode ocorrer de dois jeitos: (a) adsorção química do soluto devido às ligações iônicas, covalentes e pontes de hidrogênio com a superfície; (b) adsorção física do soluto por meio de interações, como a força de van der Waals e interação de dipolo elétrico, entre soluto/substrato. A adsorção (física ou química) dos polímeros sobre um substrato surge pelas interações na interface líquido/sólido (nucleação) por meio de um empacotamento, em princípio, desordenado. Estes núcleos se expandem em todas as direções gerando domínios (*clusters*) que recobrem a área total do substrato.

A técnica LbL consiste na deposição alternada de uma solução de polieletrólitos carregados positiva e negativamente (adsorção física). Neste processo, as cadeias poliméricas são adsorvidas espontaneamente sobre um substrato tratado anteriormente. No caso de polieletrólitos, filmes LbL espessos podem ser obtidos a partir do esquema ilustrado na Figura 3.15. O substrato, previamente tratado, é submerso por um tempo

pré-determinado (t_1) na solução 1 contendo o policação (Figura 3.15a). Depois é lavado em água ultrapura. Este procedimento é repetido usando a solução 2 com o poliânion (Figura 3.15b) por um tempo pré-determinado (t_2). Ao final, o substrato é secado com um fluxo de nitrogênio gasoso. Uma bicamada é obtida com a repetição dos passos anteriores e assim sucessivamente.

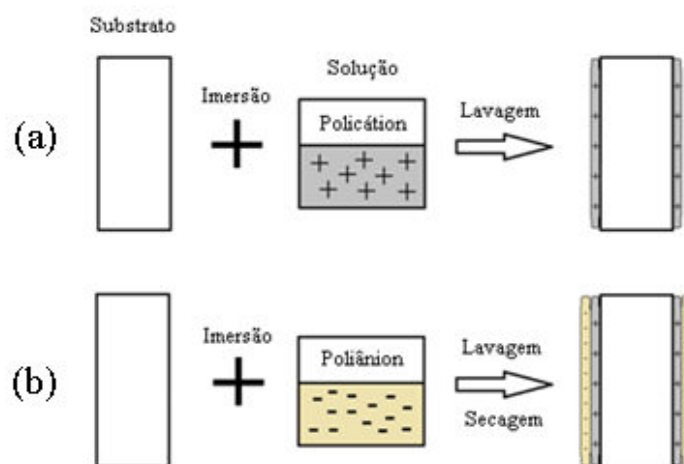


Figura 3.15 Formação dos filmes LbL. No final do ciclo ocorre a formação de uma bicamada com controle da espessura, que é controlada a partir do tempo de imersão nas soluções.

3.3 Cinética química da síntese do PPV

A Cinética Química estuda as velocidades e mecanismos de uma reação química. A velocidade de uma reação é medida pela rapidez com que são consumidos os reagentes e formados os produtos. O mecanismo de uma reação consiste em uma determinada sequência de etapas que conduzem dos reagentes aos produtos. Uma equação global mostra apenas o resultado final de todas as etapas participantes do mecanismo. O conhecimento detalhado dos mecanismos das reações provém do estudo das velocidades de reação. Geralmente, a velocidade de uma reação é determinada pelas propriedades e concentrações dos reagentes e também pela temperatura. A Eq. (3.4) exemplifica uma reação hipotética e homogênea (fase única):



onde A e B são os reagentes e C e D são os produtos. Com passar do tempo, a concentração de A decresce, sendo possível expressar a velocidade da reação em termos deste decréscimo. A velocidade de uma reação pode ser influenciada pela concentração de um ou mais reagentes e também pela concentração dos produtos ou, até mesmo, de substâncias que não estão consideradas na equação global. Por exemplo, suponhamos que a velocidade de reação v_r da Eq. (3.4) seja proporcional às concentrações de A e de B:

$$v_r = -\frac{d[A]}{dt} = k_r[A][B], \quad (3.5)$$

sendo que o fator de proporcionalidade k_r é denominado de *constante de velocidade da reação*. A constante k_r se mantém invariável para todas as concentrações de A e B em um certo valor de temperatura. A ordem de uma reação é dada pela soma dos expoentes das concentrações da equação de velocidade, enquanto que a ordem em relação a uma espécie é o expoente dessa espécie. Por exemplo, enquanto a Eq. (3.5) é de primeira ordem em relação a A e B, é de segunda ordem global. Em princípio, não há uma relação entre a equação global estequiométrica de uma reação e a equação de velocidade. Uma análise simples de uma equação química não garante a obtenção da equação de velocidade de uma reação, devendo ser determinada a partir de dados experimentais.^{38; 101}

Na seção 3.2.1 explicamos como é feita a síntese do PPV via duas rotas: a convencional e a alternativa. Investigamos a formação do PPV pela rota alternativa, que é realizada a temperaturas mais baixas (~115 °C) que a rota convencional (~300 °C). Apresentamos abaixo um modelo que mostra algumas das possíveis reações químicas de conversão de monômeros de PTHT em PPV e de monômeros de PPV em outros de diferentes graus de conjugação (este modelo não representa uma sequência de etapas da reação química de conversão, apenas algumas reações que podem ocorrer ao longo do processo):



onde o índice 1, 2, 3 e 4 representa o grau de conjugação n.

No lugar da concentração, usualmente utilizada para estudar a velocidade de reação, utilizamos a função $D[n]$ (dada pela Eq. (2.120)) na qual incluímos a dependência do tempo de conversão térmica t e da temperatura T , passando a expressá-la como $D[n, t, T]$. Em nosso modelo desenvolvemos a seguinte expressão para a descrição da função $D[n, t, T]$:

$$D[n, t, T] = aa + cd \cdot \exp(-kd \cdot t) + cc \cdot [1 - \exp(-kc \cdot t)], \quad (3.7)$$

onde aa , cd , kd , cc e kc são parâmetros de ajuste. O parâmetro aa representa o valor inicial da função $D[n, t, T]$, o segundo termo da Eq. (3.7) $cd \cdot \exp(-kd \cdot t)$ representa o consumo de reagentes (meros de PTHt ou de PPV, tal como os da Eq. (3.6)) e é obtido pela resolução de uma reação de primeira ordem, o último termo, $cc \cdot [1 - \exp(-kc \cdot t)]$ representa a formação de produtos (meros de PTHt convertidos em meros de PPV ou formação de meros de PPV com maior grau de conjugação, tal com os da Eq. (3.6)) sendo obtido por meio de uma reação elementar consecutiva. Os parâmetros kd e kc são constantes de velocidade de reação. Embora as variáveis n e T não estejam presentes diretamente na Eq. (3.7) optamos por adotar esta notação devido a dependência dos mesmos na função Gaussiana.

Em diversas reações químicas, o gráfico de $\ln kr$ versus $1/T$ produz uma linha reta, conhecida como *Equação de Arrhenius*:

$$\ln kr = \ln Ar - \frac{E_{at}}{\kappa_B T}, \quad (3.8)$$

onde Ar é o de fator de frequência, E_{at} a energia de ativação e κ_B é a constante de Boltzmann. A Eq. (3.8) pode ser escrita na forma exponencial:

$$kr = Ar \cdot \exp\left(-\frac{E_{at}}{\kappa_B T}\right). \quad (3.9)$$

As grandezas kr e Ar possuem as mesmas unidades e estas variam de acordo com a ordem da reação, no caso de uma reação de primeira ordem a unidade é s^{-1} . A grandeza kr (constante de velocidade de reação) representa o número de colisões que resultam na reação por segundo, Ar é o número total de colisões por segundo e o fator $\exp(-E_{at}/\kappa_B T)$ é a probabilidade de ocorrer uma reação para uma dada colisão das partículas (molécula, átomo ou íon) dos reagentes.¹⁰² A energia de ativação E_{at} é a energia mínima para que as colisões sejam efetivas na formação do produto. A Equação de Arrhenius

admite que o sistema se comporte como um gás. A Figura 3.16 ilustra a variação da energia potencial ao longo de uma reação química exotérmica de um gás.³⁸

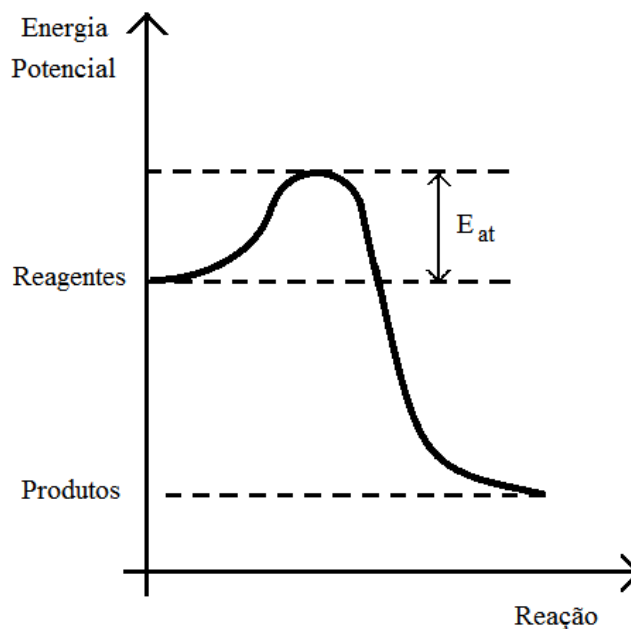


Figura 3.16 Diagrama da energia potencial dos reagentes, produtos e energia de ativação (E_{at}) ao longo de uma reação química exotérmica de um gás.

As partículas dos reagentes, que se movimentam com velocidades altas, colidem e provocam um aumento de energia potencial (energia de ativação) gerando um complexo ativado. A energia de ativação está relacionada à energia cinética necessária que os reagentes devem ter para que possam reagir.

CAPÍTULO 4

METODOLOGIA DE EXECUÇÃO

4 Metodologia de execução

Devido à dificuldade em trabalhar com compostos orgânicos em simulações *ab initio* em função do grande número de átomos da cadeia polimérica, optamos por trabalhar com sistemas isolados e/ou com modelagem semi-empírica baseada em dados experimentais. Simulações de espectros de absorbância de meros de PPV, utilizando cálculos *ab initio* pela Teoria do Funcional da Densidade (DFT), foram realizadas em nosso trabalho, porém, os resultados não foram satisfatórios (obtivemos espectros largos, pouco definidos e com bandas deslocadas).

O modelo semi-empírico, para determinação do coeficiente de absorção, foi deduzido considerando inicialmente uma molécula em meio denso e a taxa de probabilidade de transição eletrônica calculada pela *regra de ouro de Fermi*. Consideramos apenas um modo vibracional, uma distribuição Gaussiana de segmentos conjugados e funcionais para o *gap* de energia, momento de dipolo elétrico de transição eletrônica, fator de Huang-Rhys e dispersão de energia nas transições $\pi \rightarrow \pi^*$. A Figura 4.1 apresenta um fluxograma sobre as simulações semi-empíricas dos espectros de absorção do PPV.

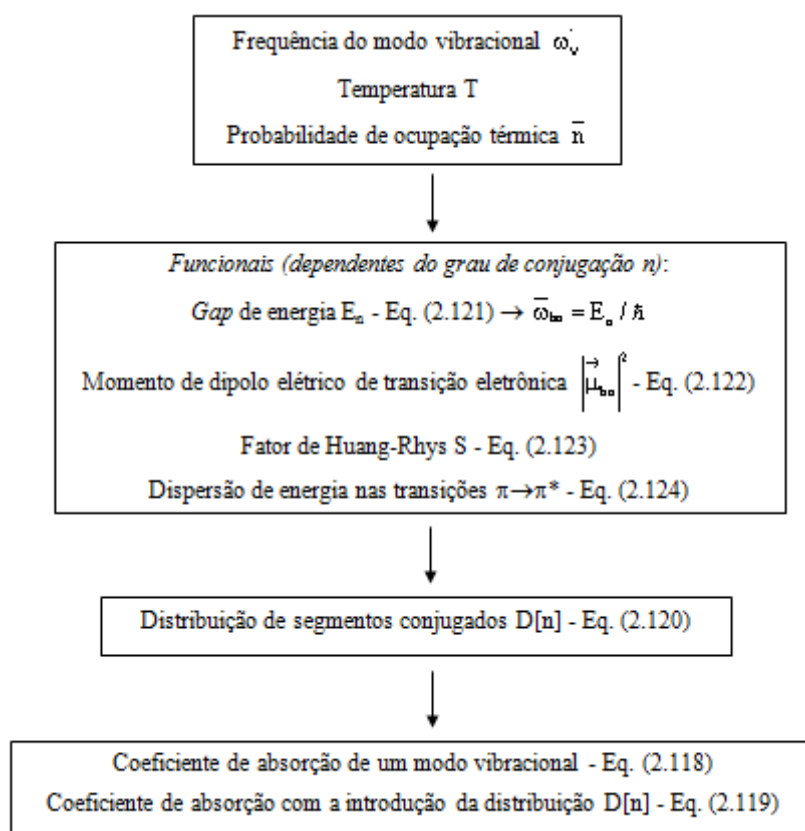


Figura 4.1 Fluxograma sobre as simulações dos espectros de absorção do PPV.

Desenvolvemos um método para determinar a distribuição Gaussiana de segmentos conjugados em função do tempo de conversão térmica do polímero precursor PTHT em PPV, as constantes de velocidade da reação e a energia de ativação, a partir da simulação de espectros de absorção de filmes SC-PPV sintetizados em temperaturas diferentes e com quantidades variáveis de DBS (Figura 3.10).

Estudamos detalhadamente os funcionais *gap* de energia, momento de dipolo elétrico de transição eletrônica e fator de Huang-Rhys utilizados na simulação de espectros teóricos de absorção.

A dependência $1/n$ do *gap* de energia foi testada a partir de cálculos utilizando dados experimentais de oligômeros de PPV⁷¹ e otimização de geometria pela Teoria do Funcional da Densidade - DFT¹⁰³ (pacote ORCA versão 2.9.0¹⁰⁴). Nesta otimização usamos o funcional de troca e correlação híbrido B3LYP (*Becke, 3-Parameter, Lee, Yang and Parr*) na base 6-31G** (*VDZP Valence Double Zeta + Polarization on all Atoms*).¹⁰⁵ Incluímos também a correção semi-empírica de *van der Waals* de *Stefan Grimme* para descrever as interações dispersivas.¹⁰⁶ A Figura 4.2 ilustra a estrutura química de um mero e meio de PPV^{71; 107; 108} usada em nossas simulações (trabalhamos no intervalo $n=1,5$ a $n=6,5$).

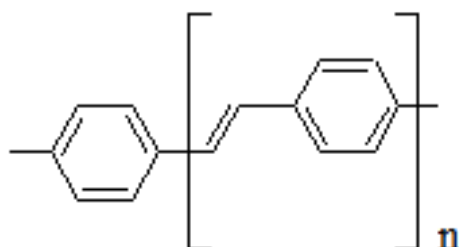


Figura 4.2 Estrutura química de um mero e meio de PPV.

A Tabela 4.1 mostra os parâmetros utilizados na execução inicial da otimização da geometria dos oligômeros de PPV com suas respectivas tolerâncias de convergência, onde *Eh* é a unidade de energia *Hartree* ($1 \text{ Eh} \cong 27,211 \text{ eV}$) e *bohr* é uma unidade de comprimento ($1 \text{ bohr} = 1 \text{ a}_0 \cong 0,529 \text{ \AA}$).

Tabela 4.1 Parâmetros usados na execução inicial da otimização da geometria com suas respectivas tolerâncias de convergências.

Parâmetros	Tolerância de convergência
<i>Energy Change – TolE</i>	$5,0000 \times 10^{-6}$ Eh
<i>Max. Gradient - TolMAXG</i>	$3,0000 \times 10^{-4}$ Eh/bohr
<i>RMS Gradient- TolRMSG</i>	$1,0000 \times 10^{-4}$ Eh/bohr
<i>Max. Displacement - TolMAXD</i>	$4,0000 \times 10^{-3}$ bohr
<i>RMS Displacement - TolRMSD</i>	$2,0000 \times 10^{-3}$ bohr

Investigamos o funcional do momento de dipolo elétrico de transição com o objetivo de incluir confinamento de excitons. As simulações das transições eletrônicas na região UV-Vis foram feitas dentro do formalismo da teoria do funcional da densidade dependente do tempo TDDFT (*Time-Dependent Density Functional Theory*). Na teoria TDDFT usamos os comandos: RKS (*Restricted Kon-Sham*) - B3LYP.^{109; 110}

Utilizamos três métodos para estudar a dependência do fator de Huang-Rhys em função do grau de conjugação do PPV:

1. Primeiro método:

- Cálculo da energia de ponto único (*single point energy - SPE*) para oligômeros ($n = 1$ a $n = 6$) no estado fundamental (previamente otimizados).
- Simulação do infravermelho (IR) na temperatura 0 K.
- Dinâmica do modo vibracional (1550 cm^{-1}).
- Cálculo da energia de ponto único a partir deste modo vibracional.
- Subtração das energias de ponto único e divisão deste resultado pela energia do fônon (Eq. (2.98)).
- O pacote ORCA foi utilizado em todas as etapas e variamos os métodos computacionais.

2. Segundo método:

- O item b do primeiro método foi feito pelo pacote MOPAC¹¹¹.
- O item c do primeiro método foi por Dinâmica Molecular (usando também o MOPAC) e obtivemos as geometrias dos monômeros em vários intervalos de tempo, dados em fs, mantendo a temperatura do sistema constante e igual a 300 K. O hamiltoniano utilizado foi o PM7.

- c. Os demais procedimentos foram realizados da mesma forma que no primeiro método usando o pacote ORCA. O item e do primeiro método foi calculado em diversos instantes.

3. Terceiro método:

Trabalhamos com espectros de absorção obtidos experimentalmente de absorção e de PL de oligômeros de PPV da referência¹¹² contendo de 2 a 5 anéis (PPV_n, $n = 2$ a $n = 5$). Os polímeros foram aquecidos a 77 K e foram dispersos homogeneamente em uma matriz inerte de polimetilmetacrilato (PMMA). Esta matriz reduz as interações moleculares entre as nuvens de elétrons π que podem afetar as propriedades ópticas e eletrônicas de sistemas isolados.¹¹³

Simulações de TDDFT (empregando os mesmos comandos citados anteriormente) foram realizadas para verificar o peso da contribuição de outros estados (diferentes de HOMO-LUMO) em transições eletrônicas.

Comparamos dois modelos de distribuição de segmentos conjugados poliméricos: a distribuição Gaussiana (Eq. (2.120)) e a distribuição do passeio aleatório (Eq. (2.130)) em simulações de espectros de absorbância do PPV.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÕES

5 Resultados e Discussões

5.1 Dispersão de energia não homogênea na forma de linha de absorção em polímeros luminescentes

A Figura 5.1 mostra os espectros de absorção dos filmes SC-PPV, LB-PPV e LbL-PPV obtidos nas temperaturas de 10 K e 300 K (os dados experimentais destes filmes foram obtidos da referência⁷⁹). Os círculos (O) são os dados experimentais e a linha continua (—) é o ajuste teórico (essa notação será adotada como padrão). Lembrando que as curvas teóricas (Eq. (2.119)) foram obtidas usando o funcional da energia de gap (Eq. (2.121)), o parâmetro de Huang-Rhys (Eq. (2.123)), o momento de dipolo de transição (Eq. (2.122)) e a dispersão de energia não homogênea (Eq. (2.124)).

Para o ajuste teórico considerou-se apenas a energia efetiva de 1550 cm^{-1} do modo de estiramento vibracional C-C ($1518, 1543, 1550$ e 1584 cm^{-1}) do anel aromático, pois o espectro não apresenta resolução suficiente que justifique a inclusão de fônons de menor energia, isto é, C-H mais a dobra do anel fora do plano C-C (522 e 555 cm^{-1}), anel C-H na dobra dentro do plano ($1005, 1135$ e 1174 cm^{-1})^{114; 115}. A diferença de energia entre os modos vibracionais $1518, 1543, 1550$ e 1584 cm^{-1} é muito pequena (máximo de 4 meV) e o fônon efetivo 1550 cm^{-1} foi escolhido com base em estudos de fotoluminescência sobre filmes automontados de PPV¹¹⁶. As curvas de absorbância foram ajustadas considerando o grau de conjugação n , que foi variado de duas a quinze unidades. Com isso, a forma de linha espectral se torna extremamente dependente da técnica de processamento dos filmes, temperatura das amostras e, principalmente, acoplamento vibrônico. Na técnica de processamento, o empilhamento e o emaranhamento das cadeias poliméricas diminuem a ordem estrutural dos filmes na seguinte sequência: LbL-PPV, LB-PPV e SC-PPV. A temperatura da amostra alarga o espectro devido à desordem térmica. Esses dois efeitos reduzem substancialmente a resolução da forma de linha que precisa ser menor que a energia de modo vibracional ($\sim 100\text{ meV}$) para ser bem definida. Os espectros de absorbância dos filmes LB-PPV e LbL-PPV apresentam largura de linha na borda da banda ($\sim 502\text{ nm}$) em torno de 65 meV na temperatura de 10 K, conforme a Figura 5.1c e a Figura 5.1e, respectivamente. Devido à desordem térmica causada pela elevação da temperatura da amostra (300 K), os espectros de todos os filmes mostraram um alargamento da largura de linha, sendo muito comum nesse tipo de polímero luminescente.

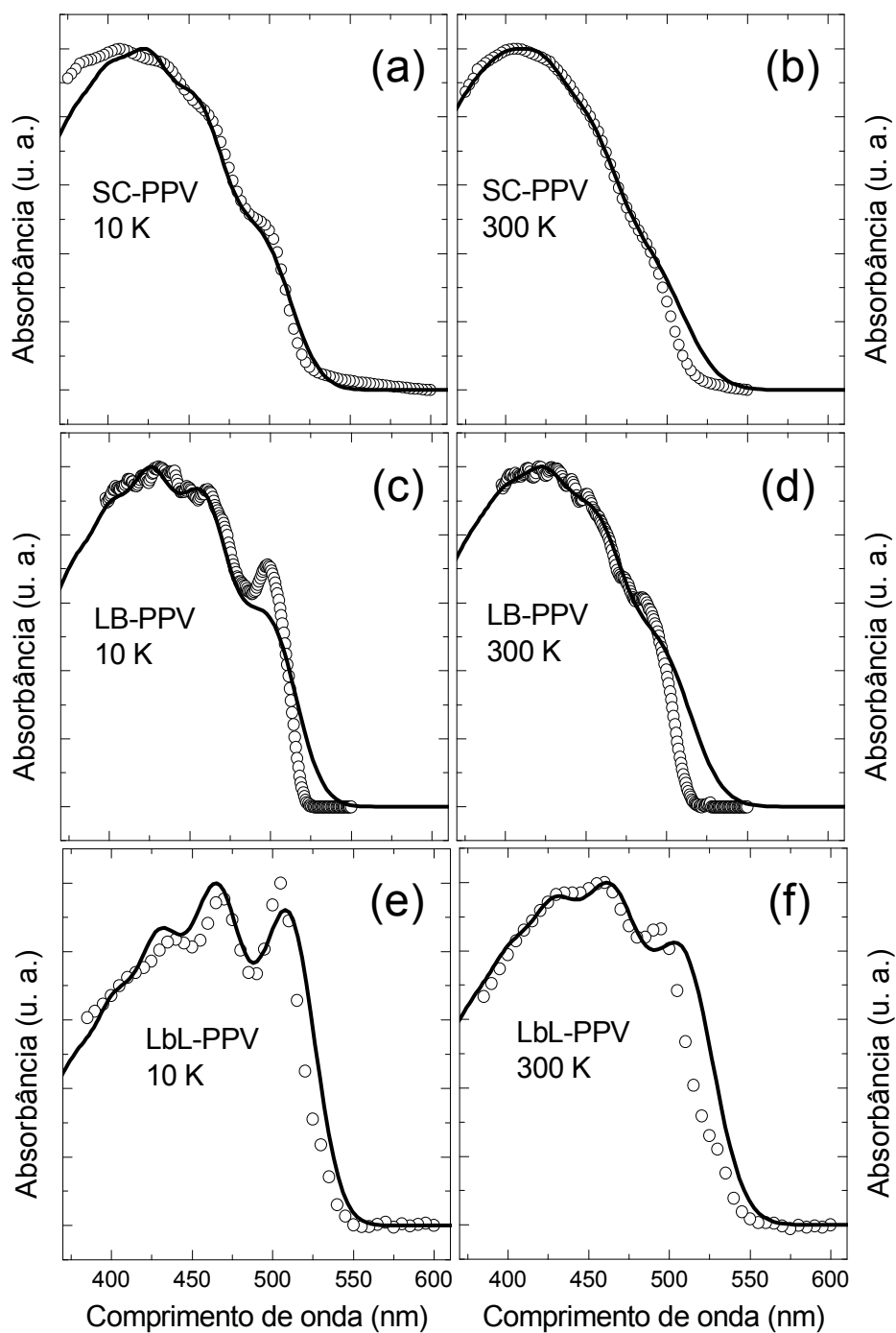


Figura 5.1 Espectros de absorvância dos filmes: SC-PPV a 10 K (a) e 300 K (b), LB-PPV a 10 K (c) e 300 K (d), LbL-PPV a 10 K (e) e 300 K (f).⁷⁹ Em linha contínua são apresentados os cálculos numéricos usando as Eqs. (2.119), (2.121), (2.123), (2.122) e (2.124).

Para quantificar os dados experimentais, calculamos o centro de massa espectral para os espectros de absorbância da Figura 5.1, cujo resultado é apresentado na Tabela 5.1. O cálculo do centro de massa espectral foi realizado utilizando a seguinte expressão:

$$\lambda_{CM} = \frac{\int_{\lambda_i}^{\lambda_f} A(\lambda)\lambda d\lambda}{\int_{\lambda_i}^{\lambda_f} A(\lambda)d\lambda}, \quad (5.1)$$

onde A é a absorbância e λ é o comprimento de onda.

Tabela 5.1 Centro de massa espectral dos filmes de PPV.

Filme	Espessura aproximada (nm)	Temperatura (K)	Centro de massa espectral ($\pm 0,3$ nm)
SC-PPV	100	10	437,3
SC-PPV	100	300	430,9
LB-PPV	60	10	448,3
LB-PPV	60	300	445,7
LbL-PPV	60	10	458,4
LbL-PPV	60	300	453,2

Os resultados da Tabela 5.1 mostram que há um deslocamento para o azul (menores graus de conjugação) com o aumento da temperatura da amostra, atribuído a um efeito de desordem térmica, sendo maior no filme de SC-PPV ($\sim 6,4$ nm). Observando a Figura 5.1e, notamos a presença de picos bem definidos em 440 nm, 470 nm e 505 nm no espectro de absorção do filme LbL-PPV a 10 K (os picos citados correspondem a transições eletrônicas de mônmeros de diferentes graus de conjugação). Estes picos aparecem deslocados para o azul em 435 nm, 460 nm e 495 nm para o filme LbL-PPV a 300 K. Os filmes LB-PPV apresentam propriedades intermediárias aos filmes descritos acima. Isso é corroborado pelos resultados de Gierschner e colaboradores^{71; 117}, a redução na ativação térmica dos modos de torção, no estado fundamental dos oligômeros de PPV, introduz um deslocamento adicional para o

vermelho, levando provavelmente as moléculas assumirem uma configuração plana. Os picos bem definidos surgem apenas na borda da banda (~ 502 nm) para os filmes na temperatura de 10 K, ratificando a necessidade do uso de diferentes técnicas de processamento quando a forma de linha desses compostos é estudada, tanto para a absorvância como para a luminescência.

A Figura 5.2 mostra a dependência da temperatura (10 K e 300 K) em função da distribuição de segmentos conjugados $D[n]$ (a), do parâmetro n_c (b) e do parâmetro d_1 na qual o parâmetro d_2 é mantido constante e igual a 4000 cm^{-1} (c). O incremento da temperatura da amostra muda o centro de massa n_c da distribuição Gaussiana $D[n]$ para menores valores de n , diminuindo efetivamente o grau de conjugação dos segmentos de PPV. De acordo com J. Yu ⁵⁹, isso é devido aos modos de torção fora do plano para baixa frequência ($< 208\text{ cm}^{-1}$). Esse resultado foi obtido a partir de simulações *ab initio* de trímeros de PPV. Além disso, tal diminuição está de acordo ao centro da massa espectral presente na Tabela 5.1, quando se compara à desordem térmica do sistema. Podemos ver que o centro da distribuição $D[n]$ não muda significativamente, mesmo entre os filmes LbL-PPV e SC-PPV, considerando as temperaturas que as amostras foram submetidas (veja a Figura 5.2b). De maneira semelhante, a largura da distribuição Δn pouco se modifica quando se eleva a temperatura (Figura 5.2a). A maior diferença ocorre quando o parâmetro Δn do filme SC-PPV é comparado ao do filme LbL-PPV. Isso é gerado principalmente pelo peso da transição do momento de dipolo elétrico (Eq. (2.122)) para segmentos de PPV com graus de conjugação maiores, $n > 10$, presentes nos filmes LbL-PPV. Outra observação importante é a tendência do parâmetro de dispersão homogênea de energia d_1 da Eq. (2.124) de aumentar (Figura 5.2c), quando a temperatura elevar de 10 K para 300 K, proporcionando um alargamento da forma de distribuição $D[n]$ devido à desordem térmica. Esse mesmo parâmetro é similar para os filmes LB-PPV e LbL-PPV, porém, é maior no filme SC-PPV, onde a desordem estrutural é suposta ser mais alta.

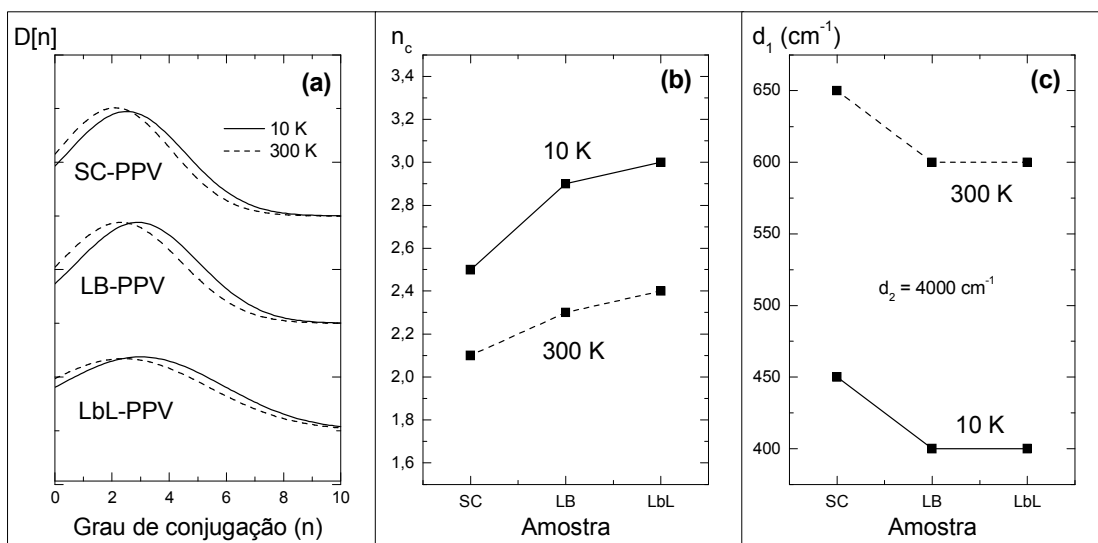


Figura 5.2 (a) Função da distribuição de segmentos conjugados $D[n]$, (b) centro de massa n_c da distribuição $D[n]$ e (c) parâmetro d_1 com parâmetro d_2 fixo e igual a 4000 cm^{-1} . Todas as figuras foram plotadas em função da temperatura da amostra (10 K e 300 K) dos filmes LbL-PPV, LB-PPV e SC-PPV. As figuras (b) e (c) são apenas guias para os olhos.

O filme LbL-PPV em 10 K, Figura 5.1e, tem a forma de linha bem definida de aproximadamente 65 meV, centrada em 505 nm, e esse valor de energia é menor que a energia do modo vibracional $\sim 100 \text{ meV}$, na qual representa condição de resolução. Diante disso, usamos o filme LbL no estudo da dependência da dispersão de energia não homogênea em polímeros conjugados, pois o espectro de absorbância do MEH-PPV e outros derivados do PPV não tem resolução de forma de linha suficiente para executar a análise proposta neste trabalho.

A Figura 5.3a mostra os dados experimentais e o ajuste teórico dos espectros de absorção do filme LbL-PPV a 10 K usando os parâmetros $d_2 = 4000 \text{ cm}^{-1}$ e $d_2 = 0$, mantendo os demais parâmetros fixos. Foi verificado que a dispersão de energia homogênea contribui somente para o comprimento de onda espectral (baixa energia de gap) de segmentos conjugados grandes de PPV ($\sim 502 \text{ nm}$). Para confirmar esse fato, variamos também os parâmetros n_c , Δn e d_1 , mas os resultados não foram satisfatórios. Resultados mostram que o parâmetro d_2 eleva, não homogênea, a largura de linha dos segmentos de PPV com menores graus de conjugação com duas bandas pouco

definidas em 405 nm e 435 nm, conforme a Figura 5.3a. A Figura 5.3b apresenta os espectros de absorção experimental e teórico do filme SC-PPV a 10 K usando $d_1 = 800 \text{ cm}^{-1}$ e $d_2 = 0$. Esse ajuste teórico é bastante parecido com o ajuste da Figura 5.1a. O aumento do parâmetro d_1 permite um melhor ajuste dos dados experimentais, ou seja, para espectros largos com baixa definição espectral, o fator de dispersão de energia não homogênea d_2 não é significativo. Isso corresponde ao caso analisado por J. Yu⁵⁹, C. H. Chang¹¹⁸ e R. Chang⁶⁰.

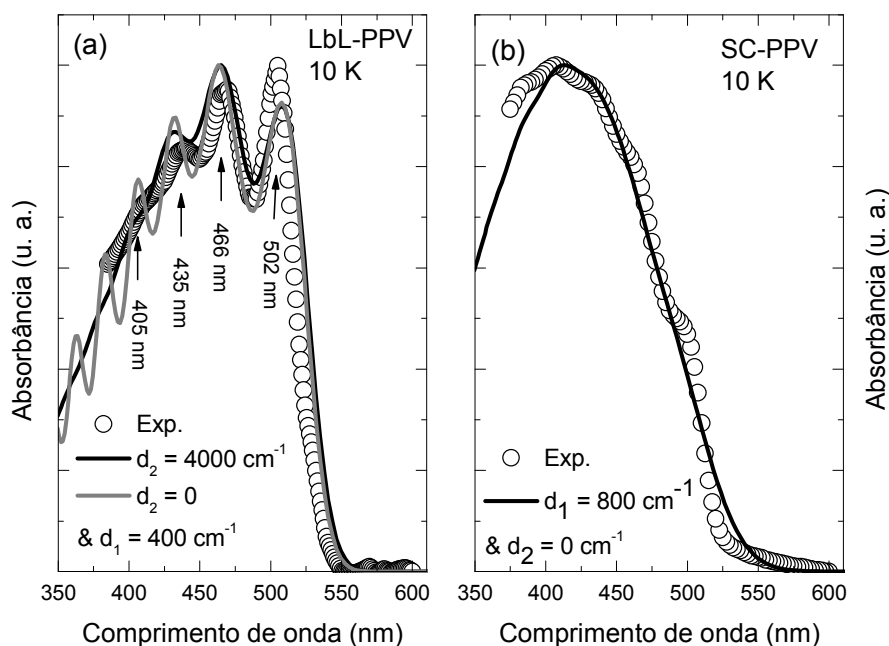


Figura 5.3 (a) Espectros de absorção do filme LbL-PPV em 10 K. O ajuste foi realizado considerando $d_1 = 400 \text{ cm}^{-1}$, $d_2 = 4000 \text{ cm}^{-1}$ e $d_2 = 0$. (b) Espectro de absorção do filme SC-PPV em 10 K. Os valores do ajuste teórico são $d_1 = 800 \text{ cm}^{-1}$ e $d_2 = 0$.

Com a intenção de entender a contribuição de cada termo de d_n da Eq. (2.124), a Figura 5.4 mostra o espectro de absorção do filme LbL-PPV a 10 K considerando $(d_n)^2 = (2d_1d_2/n^2)$ (linha preta) e $(d_n)^2 = (d_1)^2 + (2d_1d_2/n^2)$ (linha cinza) (Figura 5.4a), e $(d_n)^2 = (d_1)^2$ (linha preta) e $(d_n)^2 = (d_1)^2 + (d_2/n^2)^2$ (linha cinza) (Figura 5.4b). O motivo pelo qual trabalhamos com o quadrado funcional d_n surge da Eq. (2.118). A forma de linha da absorbância experimental foi melhor ajustada para maiores comprimentos de

onda (~ 466 e 502 nm), considerando o termo $\sim 1/n^2$ (segmentos conjugados longos), enquanto que para baixos comprimentos de onda (~ 405 e 435 nm), considerando o termo $\sim 1/n^4$ (segmentos conjugados pequenos), veja as setas nas Figura 5.4a e Figura 5.4b, respectivamente. Os parâmetros d_1 ($= 400 \text{ cm}^{-1}$) e d_2 ($= 4000 \text{ cm}^{-1}$) são iguais aos utilizados da Figura 5.1e.

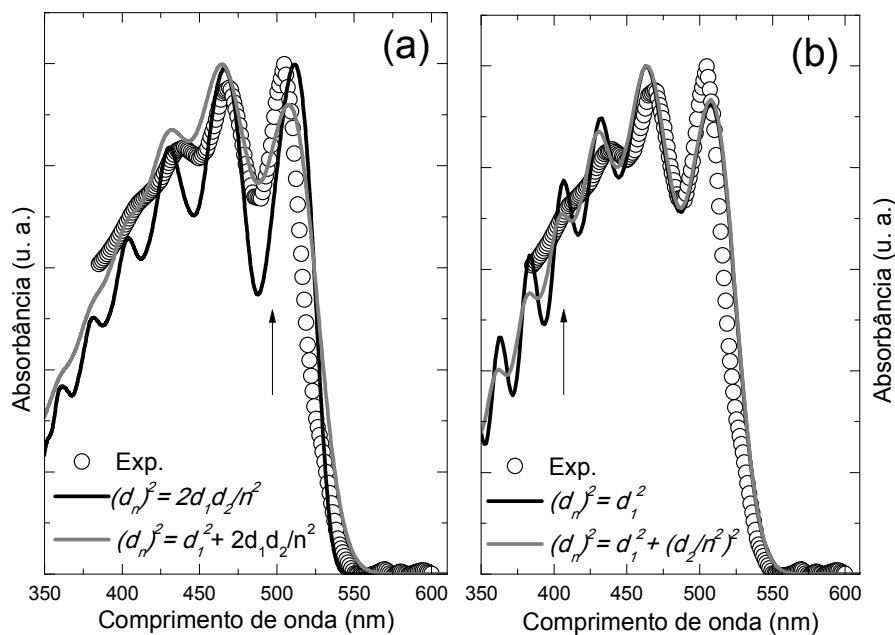


Figura 5.4 Espectro de absorção do filme LbL-PPV a 10 K (círculos). O ajuste foi realizado usando a Eq. (2.124) e considerando (a) $(d_n)^2 = (2d_1d_2/n^2)$ (linha preta) e $(d_n)^2 = (d_1)^2 + (2d_1d_2/n^2)$ (linha cinza), (b) $(d_n)^2 = (d_1)^2$ (linha preta) e $(d_n)^2 = (d_1)^2 + (d_2/n^2)^2$ (linha cinza).

Sebastian T. Hoffmann e colaboradores desconvoluíram as bandas de absorção de oligômeros de derivados do fenileno vinileno, usando a análise de Franck-Condon, afim de obter a posição energética para a transição $S_0 \rightarrow S_1$ 0-0 e determinar a largura da forma de linha de variância σ ¹¹⁹. Estudando estes oligômeros π -conjugados ($n \geq 3$), eles introduziram a variância não correlacionada σ_{Tor} (deslocamento de torção) e σ_{vdw} (meio de van der Waals), respectivamente, interações intracadeias (torção induzida) e interações intercadeias (polarização induzida). Empiricamente, eles encontraram que $\sigma_{\text{Tor}} \sim (1/n_{\text{eff}})^2$ e σ_{vdw} são constantes para o comprimento de conjugação efetiva n_{eff} . Foi considerado o modelo proposto por W. Barford e D. Trembath.¹²⁰ Nossos resultados introduzem, explicitamente, a dependência da dispersão de energia não homogênea em

função da distribuição Gaussiana de segmentos conjugados ao longo da cadeia polimérica infinita. Obtivemos a contribuição do alargamento não homogêneo como um funcional do grau de conjugação. A Eq. (2.124) é corroborada com os resultados experimentais obtidos por Sebastian T. Hoffmann et al. para oligômeros π -conjugados $\sim 1/n^2$. Portanto, em filmes poliméricos conjugados desordenados, a absorbância óptica não apresenta resolução espectral (< 65 meV) de forma a permitir uma simulação precisa em energias mais altas (região de baixo grau de conjugação) e, geralmente, a largura de linha homogênea d_l é capaz de simular a forma de linha da absorbância (veja Figura 5.3b). Podemos notar na Figura 5.4b, no local de baixo comprimento de onda (~ 425 nm), a presença de bandas pouco definidas para o filme LbL-PPV a 10 K. A introdução do termo $\sim 1/n^4$ é necessário para simular a contribuição de segmentos conjugados menores ($n < 3$).

5.2 Cálculo da energia de ativação térmica na reação de síntese do PPV

Nesta parte do trabalho estudamos os espectros de absorção de filmes SC-PPV convertidos termicamente a várias temperaturas e preparados pela dissolução de diferentes quantidades de DBS (veja a seção 3.2.1), em etanol, de 4,0 mg/mL pela adição de 1,0 mL de PTHT.⁷⁹ A Tabela 5.2 apresenta a nomenclatura, a temperatura de conversão térmica T, a massa de DBS m, o tempo de conversão térmica t e a frequência de rotação f que foram utilizados na síntese dos filmes. O tempo de rotação foi mantido constante e igual a 2,0 min. Filmes com essas características têm espessuras em torno de 100 nm.

Tabela 5.2 Nomenclatura, temperatura de conversão térmica T, massa de DBS m, tempo de conversão térmica t e frequência de rotação f dos filmes SC-PPV.

Filme	abssc1	abssc2	abssc3	abssc4	abssc5	abssc7
T (°C)	90	90	90	80	100	110
m (mg)	2,0	4,0	6,0	6,0	6,0	6,0
t (min)	0 a 200	0 a 180	0 a 180	0 a 180	0 a 120	0 a 60
f (RPM)	1640	1000	1000	1640	1640	1670

A Figura 5.5 mostra os espectros experimentais de absorção em função do tempo (0 a 180 min) dos filmes abssc1 (Figura 5.5a), abssc2 (Figura 5.5b), abssc3 (Figura 5.5c), abssc4 (Figura 5.5d), abssc5 (Figura 5.5e) e abssc7 (Figura 5.5f), apresentados na

Tabela 5.2.⁷⁹ Para cada espectro, há uma legenda interna que identifica os tempos para a conversão térmica.

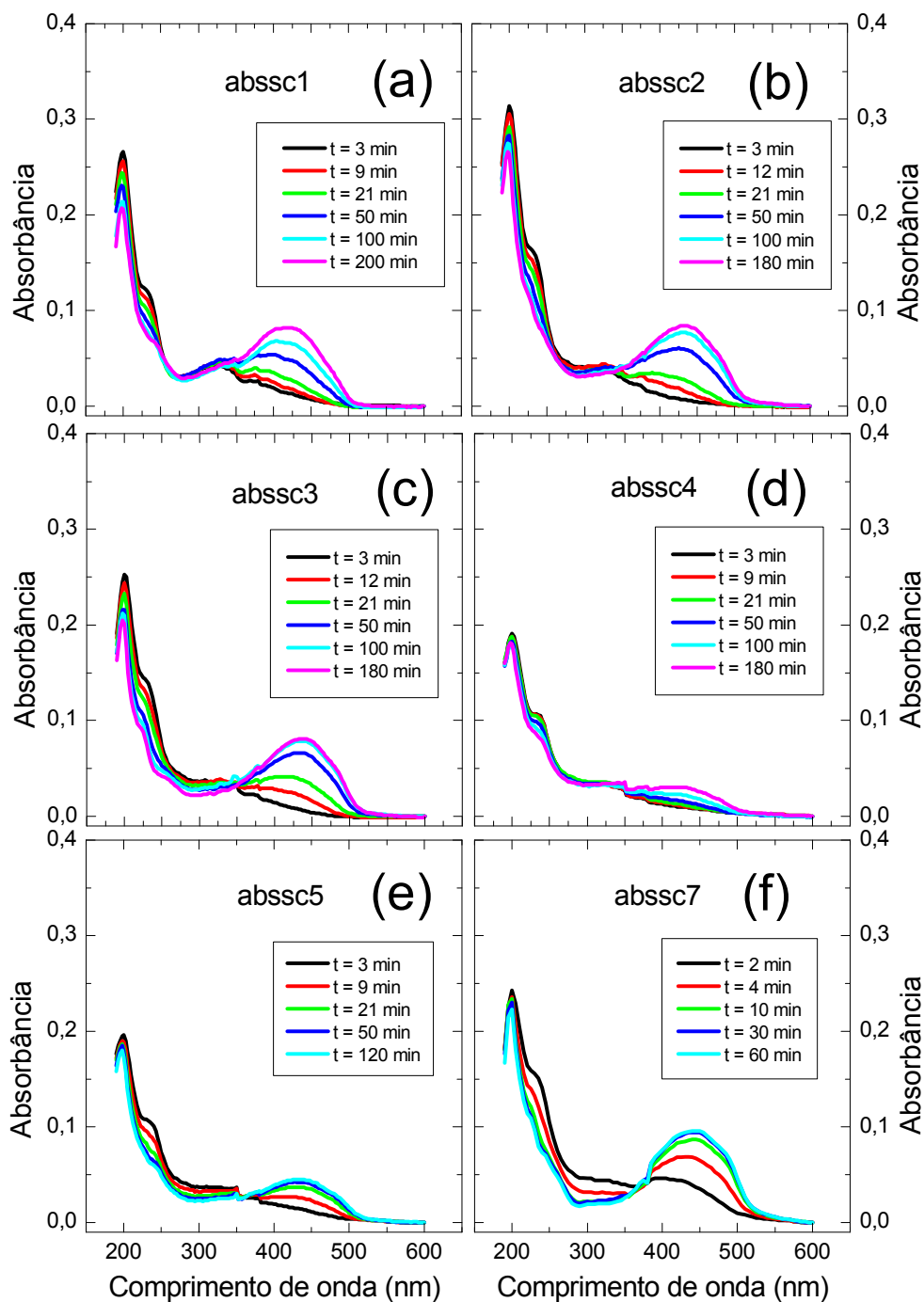


Figura 5.5 Espectros experimentais de absorção dos filmes abssc1 (a), abssc2 (b), abssc3 (c), abssc4 (d), abssc5 (e) e abssc7 (f).⁷⁹ Dentro dos espectros estão os valores de temperatura de conversão.

A simulação dos espectros de absorção da Figura 5.5 foi feita usando os mesmos dados dos funcionais da Figura 5.1b, variando apenas n_c e Δn da distribuição $D[n]$. A Figura 5.6 ilustra o ajuste teórico (linha preta) do espectro do filme abssc1 da Figura 5.5a (círculos abertos) para o tempo de conversão de 200 minutos. Especificamente nesse caso obtivemos $n_c = 3,3$ e $\Delta n = 2,1$. O espectro experimental foi zerado em 600 nm e normalizado na unidade em 425 nm. Esta normalização foi feita para que as medidas de absorbância dos espectros se ajustassem a forma de linha de nosso modelo teórico. Os ajustes dos outros espectros estão apresentados nos Anexos (seção 8.3).

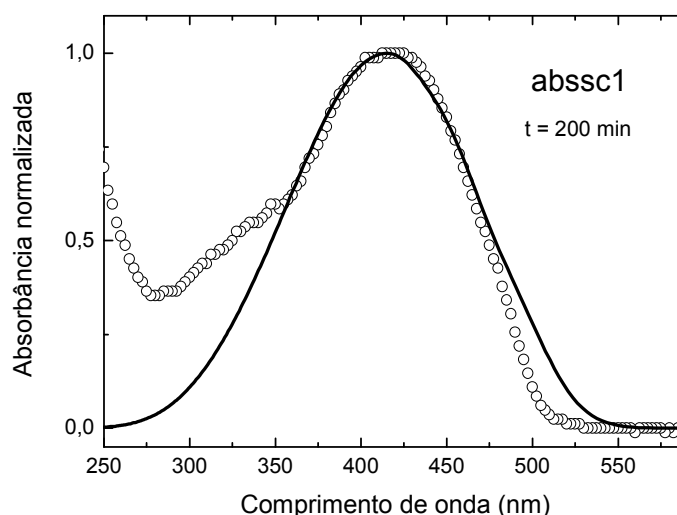


Figura 5.6 Espectros experimental (círculos abertos) e teórico (linha preta) do filme abssc1 (Tabela 5.2) da Figura 5.5a para o tempo de conversão de 200 minutos.

A Figura 5.7 mostra as várias funções $D[n]$, (Eq. (2.120)), que foram obtidas pelos ajustes das curvas experimentais para o filme abssc1 em diversos tempos de conversão, empregando o mesmo procedimento descrito no parágrafo anterior. Tivemos o cuidado de renormalizar estas curvas pelo fator de normalização imposto na Figura 5.6. O aumento do tempo de conversão térmica do filme abssc1 conduz também a um aumento do centro e da largura da distribuição $D[n, t, T]$, gerando cadeias poliméricas com maiores graus de conjugação. Incluímos a dependência do tempo de conversão térmica e da temperatura na distribuição gaussiana.

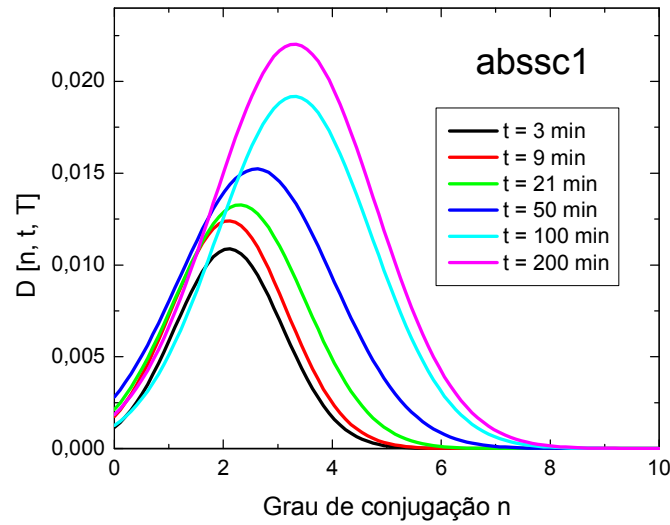


Figura 5.7 Funções $D[n, t, T]$ (baseada na Eq. (2.120)) cujos parâmetros, n_c e Δn , foram determinados pelos ajustes teóricos do filme abssc1. A legenda inserida na figura indica as cores equivalentes a cada um dos tempos de conversão térmica.

Com os dados da Figura 5.7 extraímos os valores de $D[1, t, T]$ a $D[6, t, T]$ para cada tempo de conversão térmica do filme abssc1. Este procedimento foi realizado para todas as amostras da Tabela 5.2 e os resultados podem ser vistos nos Anexos (seção 8.1).

A Figura 5.8a mostra como variam as distribuições $D[n, t, T]$ em função do tempo de conversão térmica t para o filme abssc1. Para os filmes abssc2, abssc3, abssc4, abssc5 e abssc7, a dependência de $D[1, t, T]$ a $D[6, t, T]$ é apresentada nas Figura 5.8b a Figura 5.8f, respectivamente.

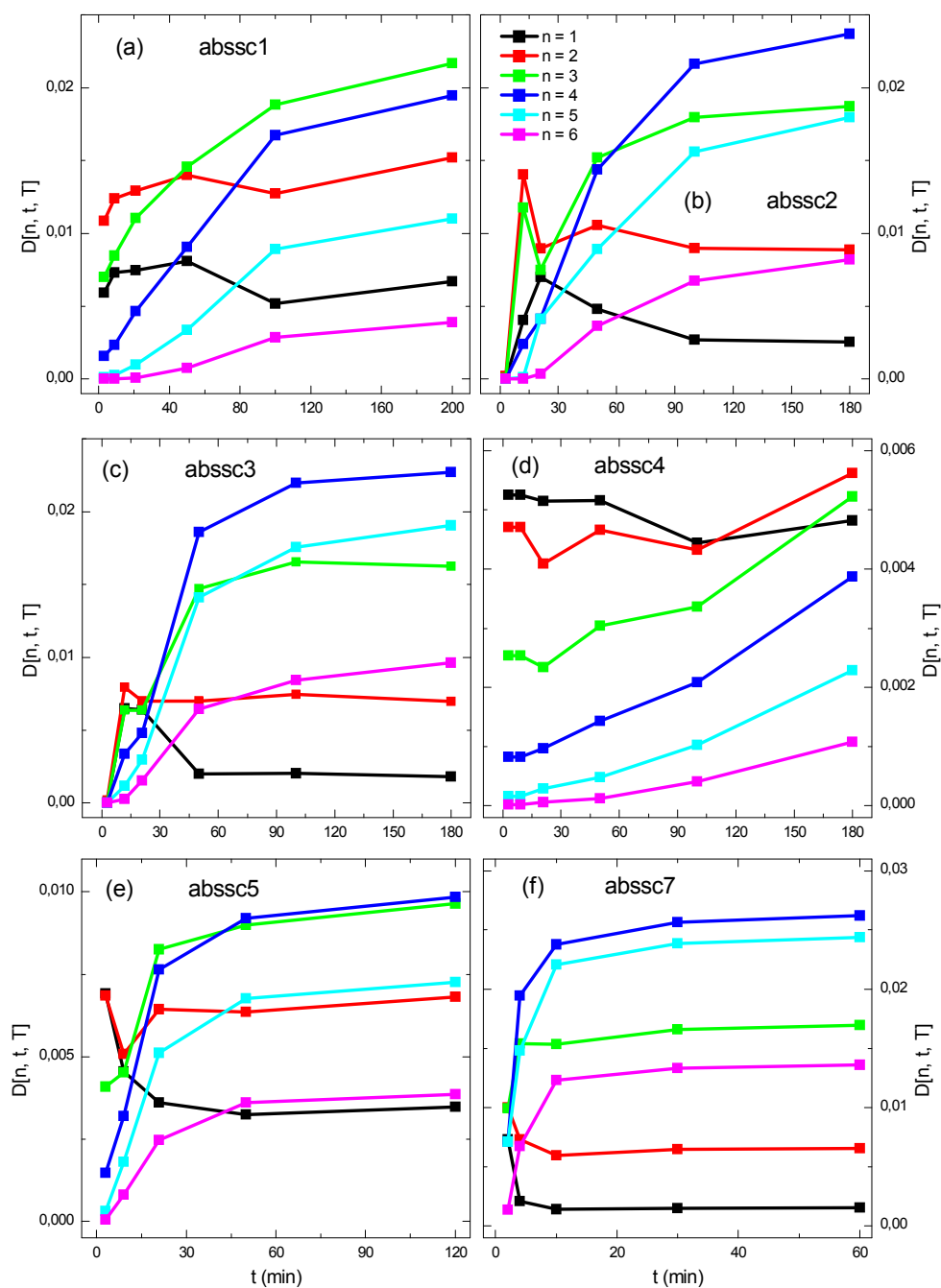


Figura 5.8 Distribuições $D[n, t, T]$, $n = 1$ a $n = 6$, em função do tempo de conversão térmica dos filmes abssc1 (a), abssc2 (b), abssc3 (c), abssc4 (d), abssc5 (e) e abssc7 (f). As cores correspondentes de cada valor de n estão indicadas em (b).

O filme de PPV foi sintetizado a partir do polieletrólito precursor PTHT (Figura 3.10). O consumo de PTHT na reação de conversão em PPV está associado à criação de outras distribuições, tal como $D[4, t, T]$, $D[5, t, T]$ e $D[6, t, T]$ da Figura 5.8. A Figura

5.9 mostra como varia o consumo de PTHT com o tempo de conversão térmica para cada um dos filmes SC-PPV utilizados, indicados por uma legenda interna. O consumo de PTHT foi estimado pela intensidade de absorbância do pico em 235 nm (cujos valores foram obtidos dos espectros de absorção da Figura 5.5 e zerados em 600 nm) com o aumento do tempo de conversão térmica dos filmes SC-PPV. A variação do consumo de PTHT depende da quantidade usada de DBS e da temperatura de conversão. Calculou-se a taxa média da variação do consumo de PTHT pela variação do tempo de conversão térmica dos filmes SC-PPV (Tabela 5.3), utilizando os dados da Figura 5.9. O incremento da massa de DBS e da temperatura aumenta o consumo de PTHT, facilitando sua conversão em PPV.

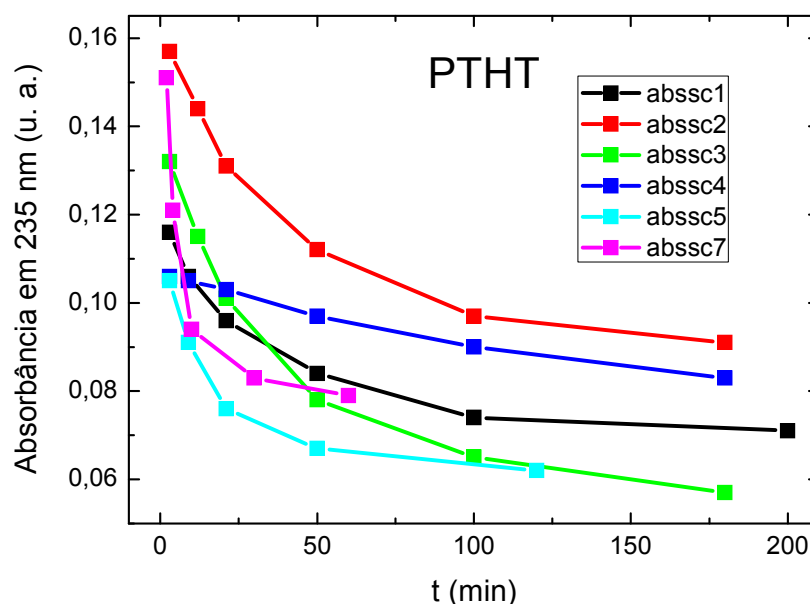


Figura 5.9 Valores da absorbância em 235 nm em função do tempo de conversão térmica dos filmes SC-PPV. A legenda, inserida na figura, associa cores a cada um dos filmes usados.

Tabela 5.3 Taxa média da variação do consumo de PTHT pela variação do tempo de conversão térmica dos filmes SC-PPV. As setas indicam o aumento da massa de DBS e o aumento da temperatura dos filmes SC-PPV.

Filme	abssc1	abssc2	abssc3	abssc4	abssc5	abssc7
$\Delta[\text{PTHT}]/\Delta t$ (10^{-4} min^{-1})	-2,280	-3,730	-4,240	-1,299	-8,970	-12,410

Trabalhamos com diversos modelos para descrever $D[n, t, T]$ e obtivemos sucesso considerando a Eq. (3.7), sendo esta baseada nas reações indicadas na Eq. (3.6). A Figura 5.10 mostra os valores de $D[3, t, T]$ (adotada como exemplo), obtidos da Figura 5.8a, em função do tempo de conversão térmica do filme abssc1 (círculos abertos) e o ajuste calculado pela Eq. (3.7) (linha preta).

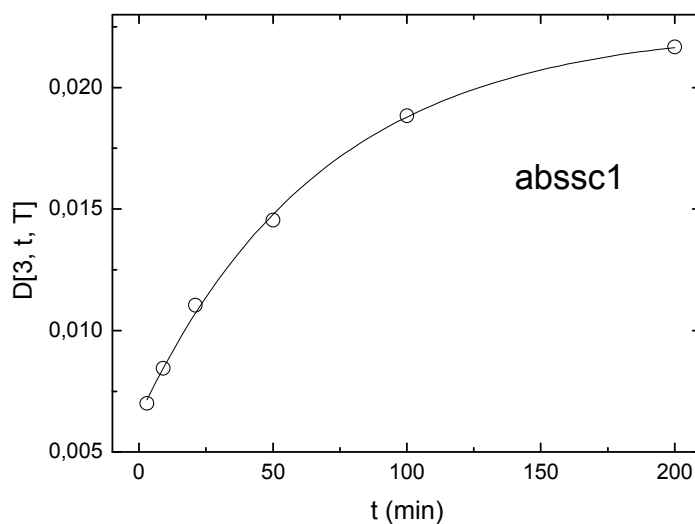


Figura 5.10 $D[3, t, T]$ em função do tempo de conversão térmica do filme abssc1 (círculos abertos) e o ajuste (linha) determinado pela Eq. (3.7).

De forma análoga ao método descrito anteriormente, usando a Eq. (3.7), consideramos as várias distribuições $D[n, t, T]$ para o filme abssc1 e para os outros

filmes. Os mesmos passos foram aplicados aos outros filmes. A Tabela 5.4 mostra os parâmetros determinados pela Eq. (3.7) nos ajustes das distribuições $D[n, t, T]$ ($n = 1$ a $n = 6$) dos filmes SC-PPV. Estes ajustes foram realizados com o cuidado de diminuir ao máximo a quantidade de parâmetros e, em alguns casos, usamos apenas dois, como, por exemplo, $D[5, t, T]$ e $D[6, t, T]$ do filme *abssc1*. Alguns ajustes não tiveram bons resultados e estão indicados por traços.

Tabela 5.4 Parâmetros obtidos a partir da Eq. (3.7) nas distribuições $D[n, t, T]$ dos filmes SC-PPV no intervalo de $n = 1$ a $n = 6$.

<i>abssc1</i>	aa	cd	kd	cc	kc
$D[1, t, T]$	-	-	-	-	-
$D[2, t, T]$	-	-	-	-	-
$D[3, t, T]$	0,00646	0	0	0,01605	0,01461
$D[4, t, T]$	0,00022	0	0	0,02166	0,01204
$D[5, t, T]$	0	0	0	0,01506	0,008
$D[6, t, T]$	0	0	0	0,00663	0,00471
<i>abssc2</i>	aa	cd	kd	cc	kc
$D[1, t, T]$	0,0023	0,00805	0,02487	0	0
$D[2, t, T]$	-	-	-	-	-
$D[3, t, T]$	0	0	0	0,01916	0,02762
$D[4, t, T]$	0	0	0	0,02795	0,01316
$D[5, t, T]$	0	0	0	0,02274	0,01008
$D[6, t, T]$	0	0	0	0,01149	0,00783
<i>abssc3</i>	aa	cd	kd	cc	kc
$D[1, t, T]$	0,00167	0,00875	0,04081	0	0
$D[2, t, T]$	0,00027	4,59031	0,66673	0,00687	0,18697
$D[3, t, T]$	0	0	0	0,01701	0,03254
$D[4, t, T]$	0	0	0	0,02435	0,02139
$D[5, t, T]$	0	0	0	0,02141	0,01664
$D[6, t, T]$	0	0	0	0,01039	0,01621
<i>abssc4</i>	aa	cd	kd	cc	kc
$D[1, t, T]$	0,00432	0,00109	0,01142	0	0
$D[2, t, T]$	0,00392	1,01385	0,80684	0,00996	0,0009
$D[3, t, T]$	0,00206	0	0	0,00611	0,00343
$D[4, t, T]$	0,00047	0	0	0,00707	0,00366
$D[5, t, T]$	0	0	0	0,01375	0,00097
$D[6, t, T]$	0	0	0	0,00203	0,00324
<i>abssc5</i>	aa	cd	kd	cc	kc
$D[1, t, T]$	0,00352	0,0059	0,17865	0	0
$D[2, t, T]$	0	0,12887	1,13364	0,0066	0,16341
$D[3, t, T]$	0,00255	0	0	0,00708	0,05788
$D[4, t, T]$	0	0	0	0,0102	0,05979
$D[5, t, T]$	0	0	0	0,00741	0,04724
$D[6, t, T]$	0	0	0	0,00405	0,04146
<i>abssc7</i>	aa	cd	kd	cc	kc
$D[1, t, T]$	0,00147	0,0521	1,10203	0	0
$D[2, t, T]$	0,00632	0,01379	0,66453	0	0
$D[3, t, T]$	0,00166	0	0	0,01482	0,47539
$D[4, t, T]$	0	0	0	0,02638	0,25399
$D[5, t, T]$	0	0	0	0,02498	0,18865
$D[6, t, T]$	0	0	0	0,01382	0,15658

Observando a Tabela 5.4 notamos que o parâmetro aa da Eq. (3.7) aparece em graus de conjugações menores (em geral de $n = 1$ a $n = 4$) nos ajustes dos filmes, ou seja, indica o valor inicial das funções $D[n, t, T]$. A função $D[1, t, T]$ é consumida na reação devido a presença do parâmetro kd no ajuste. A função $D[2, t, T]$ possui simultaneamente os termos kd e kc nas amostras $abssc3$, $abssc4$ e $abssc5$, isto é, ocorre tanto o consumo de reagentes quanto a formação de produtos. Geralmente, o parâmetro kc está presente e diminui com o aumento do valor de n nas distribuições $D[3, t, T]$ a $D[6, t, T]$, logo, pode-se concluir que oligômeros menores apresentam maiores taxas de crescimento. Distribuições $D[n, t, T]$ para $n > 4$ são formadas exclusivamente a partir da conversão das distribuições de menores graus de conjugação ($n \leq 4$). Conforme foi visto na Figura 3.10 e na Figura 5.9, a formação de PPV está associada ao consumo de seu polímero precursor, PTHt. O segundo termo do segundo membro da Eq. (3.7) pode envolver tanto o consumo de PTHt quanto o consumo do próprio monômero, enquanto que o terceiro termo do segundo membro da Eq. (3.7) envolve a formação de novos monômeros.

Os dados da Tabela 5.4 permitiu aprimorar o modelo das possíveis reações química de conversão de monômeros de PTHt em PPV e de monômeros de PPV em outros de distintos graus de conjugação visto na Eq. (3.6). Este modelo pode ser representado da seguinte forma (assim como foi dito em relação a Eq. (3.6), a Eq. (5.2) não representa uma sequência de etapas da reação química de conversão, somente algumas reações que podem ocorrer durante processo):



onde o índice 1, 2, 3, 4, 5 e 6 representa o grau de conjugação.

Foi estudado a influência do aumento da temperatura nas distribuições dos filmes SC-PPV. Os filmes escolhidos foram $abssc4$, $abssc3$, $abssc5$ e $abssc7$ convertidos nas temperaturas de 80 °C, 90 °C, 100 °C e 110 °C, respectivamente, ambos com massa 6,0 mg de DBS (dados retirados da Tabela 5.2). A Figura 5.8d, a Figura 5.8c, a Figura 5.8e e a Figura 5.8f apresentam as distribuições dos filmes citados anteriormente. A distribuição $D[1, t, T]$ é consumida na reação, porém, a distribuição $D[2, t, T]$ tem um comportamento dubio, pois só é consumida no filmes $abssc3$ e $abssc7$. Ao fim da

conversão, predominam as distribuições $D[2, t, T]$ e $D[3, t, T]$ em abssc4, $D[4, t, T]$ e $D[5, t, T]$ em abssc3 e abssc7, $D[4, t, T]$ e $D[3, t, T]$ em abssc5.

A Figura 5.11 mostra a derivada da distribuição $D[n, t, T]$ (os dados foram obtidos a partir da Figura 5.8) em relação ao tempo de conversão térmica dos filmes abssc4 (Figura 5.11a), abssc3 (Figura 5.11b), abssc5 (Figura 5.11c) e abssc7 (Figura 5.11d), cujos valores dos graus de conjugação n estão indicados na legenda da Figura 5.11a. O equilíbrio de uma reação química é atingido quando as concentrações dos reagentes e produtos são constantes com o tempo, isto é, quando a distribuição $D[n, t, T]$ fica invariável com o tempo (ou seja, a derivada de $D[n, t, T]$ em relação ao tempo é nula).

Observamos nos gráficos que o filme abssc7 atinge o equilíbrio em 30 min e o filme abssc5 em 120 min. As amostras abssc4 e abssc3 não chegam a atingir o equilíbrio em 180 min, porém, a amostra abssc3 tende a convergir num tempo de equilíbrio menor. A elevação da temperatura, mantendo a massa de DBS fixa, faz com que as distribuições atinjam o equilíbrio mais rapidamente.

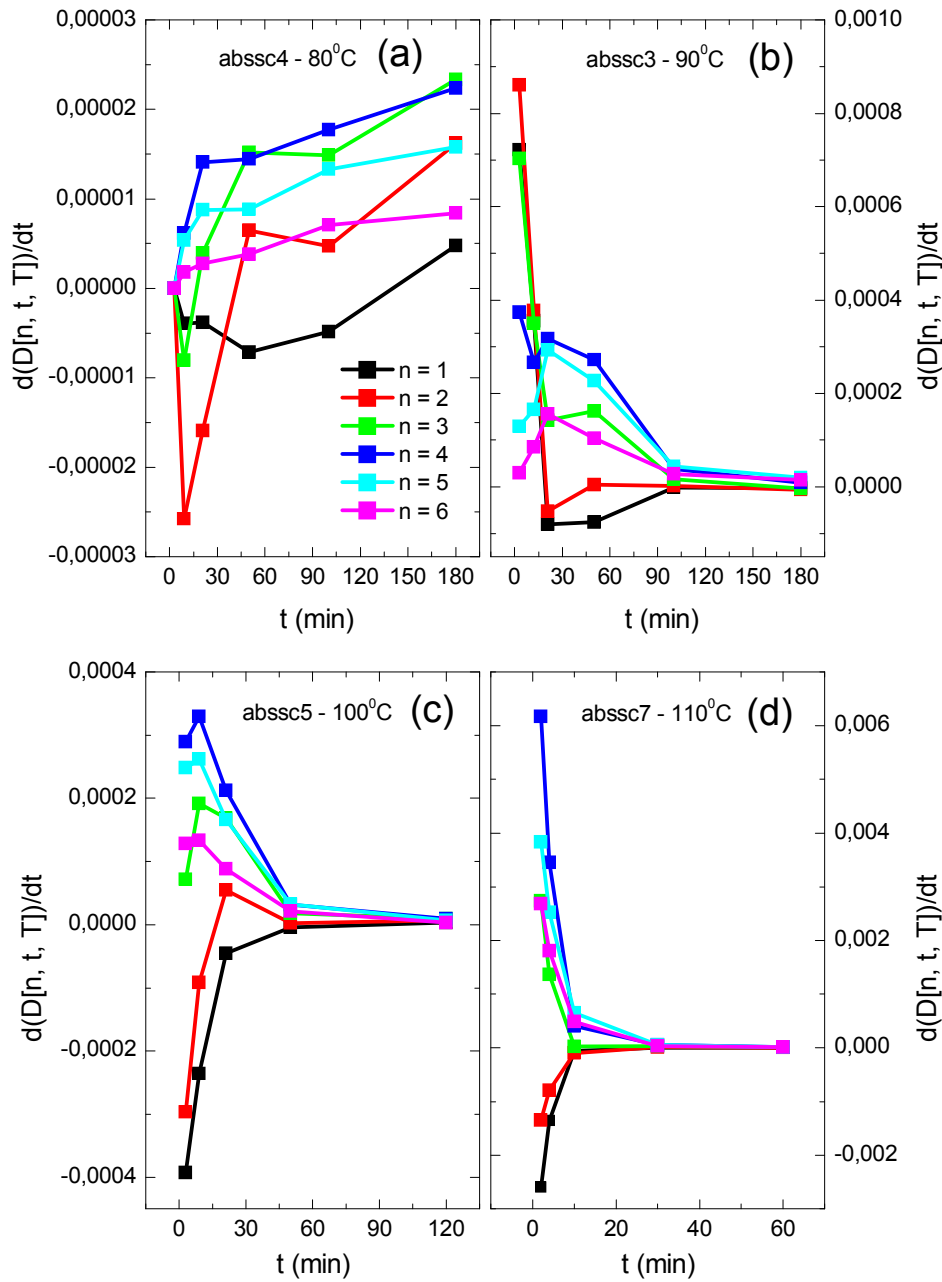


Figura 5.11 Derivada da distribuição $D[n, t, T]$ em relação ao tempo de conversão térmica dos filmes abssc4 (a), abssc3 (b), abssc5 (c) e abssc7 (d). As cores, indicadas em (a), correspondem aos valores de n .

A energia de ativação, dada pela Eq. (3.8), pode ser calculada a partir dos parâmetros k_d (distribuições de $n = 1$ a $n = 2$, onde predomina o consumo de PTHT ou do próprio monômero) e k_c (distribuições em torno de $n = 3$ a $n = 6$, onde prevalece a formação de novos monômeros) da Tabela 5.4 nos filmes de massa fixa de DBS e que

variaram com a temperatura (abssc4, abssc3, abssc5 e abssc7). Os parâmetros k_d e k_c representam as constantes de velocidade das reações químicas de consumo de reagentes e formação de produtos, respectivamente. O gráfico de $\ln k_r$ em função de $1/T$ (Eq. (3.8)) permite com que se determine a energia de ativação E_a (coeficiente angular) e o fator de frequência A_r (coeficiente linear da reta). A Figura 5.12 exemplifica como calculamos a energia de ativação e o fator de frequência da distribuição $D[1, t, T]$. Os círculos abertos são os valores de k_d , em escala logarítmica, da distribuição $D[1, t, T]$ dos filmes abssc4, abssc3, abssc5 e abssc7 obtidos da Tabela 5.4 e a reta é um ajuste linear. A Tabela 5.5 apresenta os valores dos coeficientes angulares b , das energias de ativação E_a , dos coeficientes lineares a e dos fatores de frequência A_r calculados usando um ajuste $y = a + bx$ para a Eq. (3.8). Devido ao comportamento misto da distribuição $D[2, t, T]$ por possuir consumo de reagentes e formação de produtos ao mesmo tempo, não foi possível determinar sua energia de ativação. A distribuição $D[5, t, T]$ apresentou um valor acima do esperado (um desvio) em relação aos outras distribuições, por isso optamos por omitir seus parâmetros.

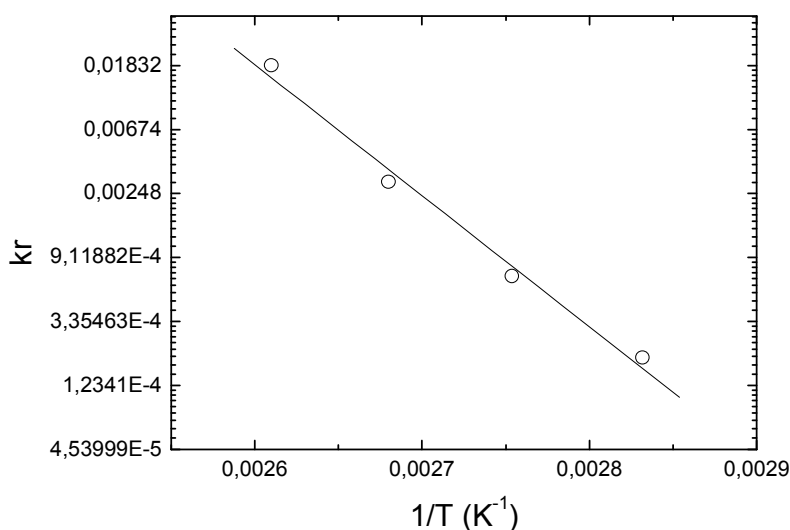


Figura 5.12 Constante de velocidade da reação química de consumo de reagentes, em escala logarítmica, em função do inverso da temperatura. Os círculos abertos são os valores de k_d de $D[1, t, T]$ dos filmes abssc4, abssc3, abssc5, abssc7 da Tabela 5.4 e a reta representa um ajuste linear.

Tabela 5.5 Coeficientes angulares b , energias de ativação E_{at} , coeficientes lineares a e fatores de frequência Ar das distribuições $D[1, t, T]$ a $D[6, t, T]$. A equação usada no ajuste foi $y = a + bx$ para a Eq. (3.8).

Distribuições	b	E_{at} (eV)	a	Ar
$D[1, t, T]$	-20497,6612	1,76628	49,31045	$2,61169 \cdot 10^{21}$
$D[2, t, T]$	-	-	-	-
$D[3, t, T]$	-20839,65025	1,79575	49,38857	$2,81309 \cdot 10^{21}$
$D[4, t, T]$	-18572,32959	1,60038	42,99224	$4,69129 \cdot 10^{18}$
$D[5, t, T]$	-	-	-	-
$D[6, t, T]$	-17080,32831	1,47181	38,61767	$5,90801 \cdot 10^{16}$

A Tabela 5.5 mostra uma tendência de diminuição dos valores da energia de ativação com o aumento do valor de n das funções $D[n, t, T]$, isto é, a conversão é favorecida para oligômeros maiores de PPV.

Wang e colaboradores¹²¹ investigaram a cinética da degradação térmica e o tempo de vida do MEH-PPV por termogravimetria dinâmica (TG) e espectroscopia no UV-Vis em várias temperaturas. Os filmes de MEH-PPV foram preparados por spin-coating numa lâmina de quartzo. A energia de ativação do MEH-PPV, submetido a uma perda de massa de 5 %, na presença de nitrogênio foi determinada como 169,27 kJ/mol ($\sim 1,75$ eV), próxima dos valores que determinamos para $D[1, t, T]$ e $D[3, t, T]$ (Tabela 5.5).

As distribuições dos filmes SC-PPV são influenciadas também pelo aumento da massa de DBS (usada na síntese da rota alternativa do PPV) e podem ser vistas na Figura 5.8a, Figura 5.8b e Figura 5.8c. Observando a Tabela 5.2 nota-se que o filme abssc2 tem o dobro e o filme abssc3 o triplo da massa de DBS em relação ao filme abssc1 e as temperaturas de conversão foram mantidas constantes em 90 °C. Em todas as distribuições (exceto a $D[1, t, T]$) dos filmes abssc1, abssc2 e abssc3 prevalecem o processo de formação de reagentes (do PTHt ou do próprio monômero). Na distribuição $D[1, t, T]$ há inicialmente uma formação de reagentes e depois passa a consumi-los, recuperando quase que seu valor inicial. Ao término da conversão os filmes abssc1 e abssc2 apresentam maiores valores para $D[3, t, T]$ e $D[4, t, T]$ (no filme abssc2 há quase uma coincidência entre os valores finais das distribuições de $n = 3$ e $n = 5$) e na amostra abssc3 predomina $D[4, t, T]$ e $D[5, t, T]$, portanto o aumento de massa de DBS tende a elevar o grau de conjugação.

O fator de frequência A_r da equação de Arrhenius (Eq. (3.8)) depende da temperatura, pois se relaciona às colisões moleculares.¹²² Num intervalo limitado de até 50 K, o termo exponencial abrange aproximadamente esta variação de temperatura, consequentemente podemos usar o valor de A_r (Tabela 5.5) para calcular a energia de ativação dos filmes *abssc1* e *abssc2*, a partir dos parâmetros k_c da Tabela 5.4. O resultado é apresentado na Tabela 5.6. Observamos que ao dobrar a massa de DBS a energia de ativação, para certo valor de n , diminui. O aumento da massa de DBS facilita a retirada do cloro do PTHT (veja a Figura 3.10), favorecendo a conversão térmica do PPV (Figura 3.10).

Tabela 5.6 Energias de ativação das distribuições de $n = 3$ a $n = 6$ dos filmes *abssc1* e *abssc2*.

Filme	Distribuições	Eat (eV)
<i>abssc1</i>	$D[3, t, T]$	1,67774
	$D[4, t, T]$	1,48364
	$D[6, t, T]$	1,37612
<i>abssc2</i>	$D[3, t, T]$	1,65781
	$D[4, t, T]$	1,48086
	$D[6, t, T]$	1,36021

Concluimos que o estudo da cinética química de formação do PPV a partir do consumo de PTHT e da formação de oligômeros de distintos tamanhos de conjugação, a partir de medidas de absorbância óptica, usando como referência o modelo proposto na Eq. (3.7), é de grande utilidade. O estudo permite determinar quais são os agentes consumidos e formados na reação química, a distribuição Gaussiana $D[n, t, T]$ em função do tempo de conversão térmica, calcular as constantes de velocidade da reação química e as energias de ativação para cada distribuição. Obviamente, este estudo pode ser estendido a outros sistemas poliméricos que obedecem a dependência $1/n$ do *gap* de energia. Sabendo como se comporta a distribuição de segmentos conjugados, em função do tempo de conversão térmica, no caso do PPV podemos prever a massa de DBS e a temperatura de conversão que favorecem o predomínio de determinados oligômeros no filme a ser sintetizado. Por exemplo, o filme *abssc7*, com 6 mg de DBS e temperatura de 110 °C (Figura 5.8f), apresenta predominantemente ao final da conversão oligômeros de $n = 4$ e $n = 5$. Isto permite um controle aproximado da presença de certos oligômeros na confecção de dispositivos poliméricos ópticos. Basicamente, há duas formas de

aprimorar o uso de LEDs poliméricos: pela melhoria da eficiência com a substituição de materiais, eletrodos e estruturas (estruturas de multi-camadas com camadas de transporte eletrônico e camadas de transporte de buracos) e pelo aumento do tempo de vida com uma pesquisa aprofundada dos já existentes e mesmo de novos polímeros condutores.¹²³ Este último aspecto está associado à estabilidade destes polímeros conjugados luminescentes. A decomposição térmica e foto-oxidação degradam a eficiência e limitam o tempo de vida de dispositivos de LEDs poliméricos. Nossa metodologia também permite fazer um estudo dos fenômenos citados anteriormente para qualquer tipo de polímero condutor emissor de luz.

5.3 Funcionais: *gap* de energia, momento de dipolo elétrico de transição eletrônica e parâmetro de Huang-Rhys

5.3.1 *Gap* de energia

O *gap* de energia foi calculado a partir de dados experimentais extraídos da literatura e também por simulações teóricas (Eq. (2.121) e cálculos de otimização de geometria por DFT). Utilizamos oligômeros de PPV da referência⁷¹, denotados por nPVs, onde n representa o número de unidades fenileno-vinileno ($1 \leq n \leq 4$) como indica a Figura 4.2. Os nPVs foram dissolvidos em dioxano e as medidas de absorção ópticas e de fluorescência foram realizadas a 293 K. A Figura 5.13a mostra o espectro de absorbância do mero 1PV⁷¹ e na Figura 5.13b o cálculo da derivada do espectro de absorção. O *gap* de energia foi estimado pelo ponto de inflexão de menor valor da derivada e seu correspondente comprimento de onda está indicado por uma seta. Aplicamos o mesmo procedimento para calcular o *gap* de energia dos outros nPVs (Anexos - seção 8.2).

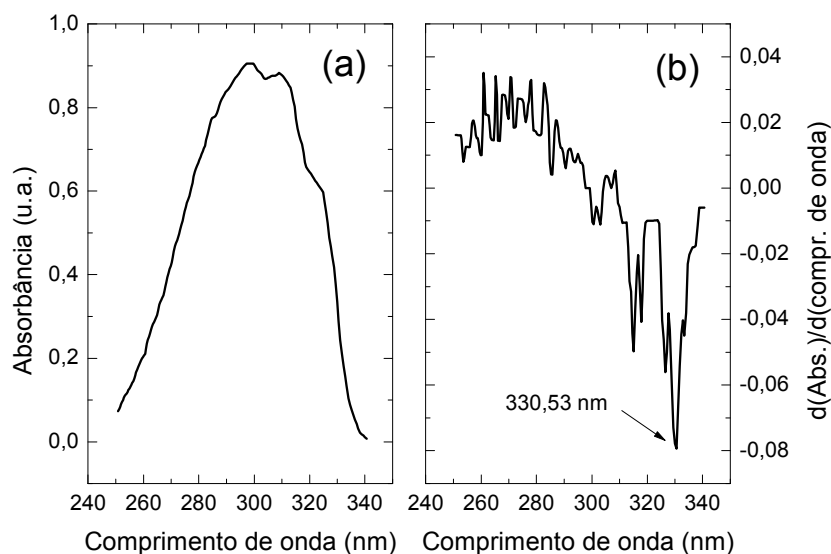


Figura 5.13 Espectro de absorção do mero 1PV⁷¹ (a) e cálculo de sua derivada (b).

A Figura 5.14 mostra a variação do *gap* de energia em relação ao grau de conjugação n determinada pela Eq. (2.121) (círculos abertos), pelos cálculos de otimização de geometria por DFT, descritos no capítulo 4, (círculos fechados) e pelos dados experimentais de nPVs⁷¹ (asteriscos). Com a intenção de confirmar a validade da dependência $1/n$ para o *gap* de energia ajustamos os resultados obtidos pelo DFT e pela referência⁷¹, segundo a Eq. (2.121). Os parâmetros destes ajustes (E_1 e E_2) estão apresentados na Tabela 5.7 juntamente com seus erros. Os ajustes obtidos foram muito bons, pois os erros eram inferiores a 1%. Os dois ajustes corroboram a dependência $1/n$ para o *gap* de energia, significando que a forma de nosso funcional, dado pela Eq. (2.121), está correta. Além disso, existem diversos trabalhos na literatura que confirmam a dependência $1/n$ do *gap* de energia.^{59; 63; 64; 124; 125}

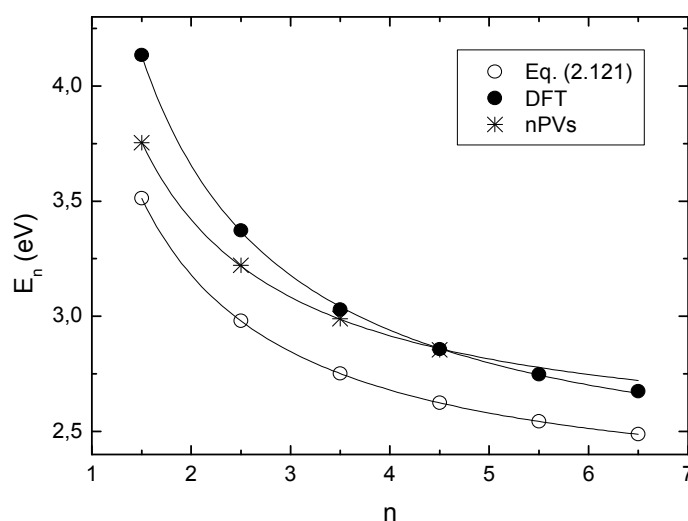


Figura 5.14 *Gap* de energia E_n em função do grau de conjugação n calculada pela Eq. (2.121) (círculos abertos), pelos cálculos de otimização de geometria por DFT (círculos fechados) e pelos dados experimentais de nPVs⁷¹ (asteriscos).

Tabela 5.7 Ajuste do *gap* de energia determinado pela Teoria do Funcional da Densidade e pela referência⁷¹ empregando a Eq. (2.121).

Método	$E_n = E_1 + E_2/n$ (eV)			
	E_1	Erro (E_1)	E_2	Erro (E_2)
DFT	2,225	0,007	2,86	0,02
Referência ⁷¹	2,412	0,006	2,02	0,01

5.3.2 Momento de dipolo elétrico de transição eletrônica

Conforme foi dito na seção 2.8.1.2, o funcional do momento de dipolo elétrico de transição eletrônica, dado pela Eq. (2.122), não satura com o aumento do grau de conjugação e isto deve ser levado em consideração visando incluir efeitos de confinamento de excitons. Com o objetivo de estudar melhor este fenômeno, foram feitas simulações computacionais e comparamos com dados experimentais para polímeros derivados do PPV (LaPPS 08 (poli[oxioctileneoxi-(2,6-dimetoxi-1,4-fenileno-1,2-etenileno-1,4-fenileno-1,2-etenileno-3,5-dimetoxi-1,4-fenileno)])¹²⁶ e oligômeros OPVns (α,ω -dimetil-oligo[2,5-bis[2-(S)-metilbutóxi]-*p*-fenileno

vinileno]s)¹²⁷. Trabalhamos com estes tipos de oligômeros devido a dificuldade de encontrar trabalhos experimentais sobre oligômeros de PPV que apresentassem espectros de absorbância não normalizados. As estruturas químicas do LaPPS 08 e dos OPVns estão representadas na Figura 5.15a e na Figura 5.15b, respectivamente. Os oligômeros de LaPPS 08 ($1 \leq n \leq 4$) foram dissolvidos em clorofórmio a 10^{-5} mol.L⁻¹ a temperatura ambiente. Os momentos de dipolo de transição destes oligômeros foram obtidos pela força de oscilador (a força de oscilador é proporcional ao quadrado do momento de dipolo de transição)¹²⁸ a partir dos espectros de absorção (Figura 5.16) pelo valor máximo da absorbância. Os espectros de absorção dos oligômeros LaPPS 08 (Figura 5.16) são compostos por uma distribuição de segmentos conjugados que é intrínseca a rota de síntese. Os momentos de dipolo dos OPVns ($2 \leq n \leq 7$) foram calculados a partir da integração dos espectros sobre a banda de absorção π - π^* e seus valores estão dispostos na Tabela I da referência¹²⁷. Os espectros de absorbância dos OPVns foram realizadas em 2-metiltetrahidrofurano (2MeTHF) na temperatura de 290 K.

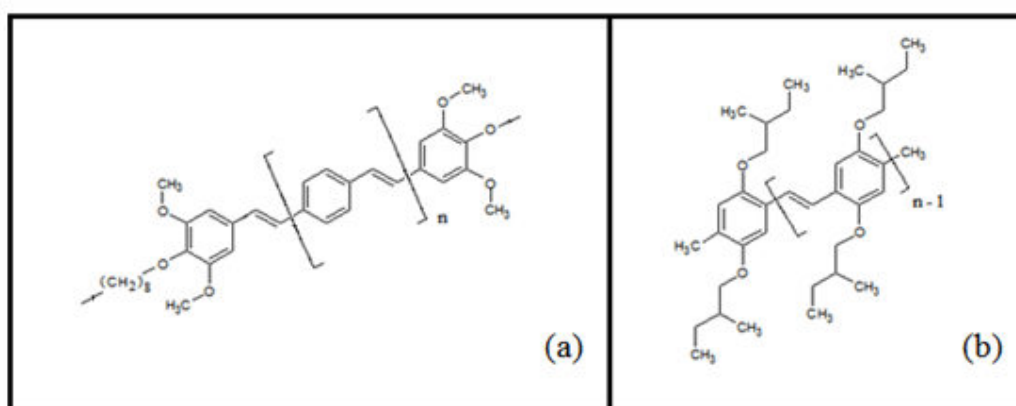


Figura 5.15 Estruturas químicas do LaPPS 08¹²⁶ (a) e OPVns¹²⁷ (b).

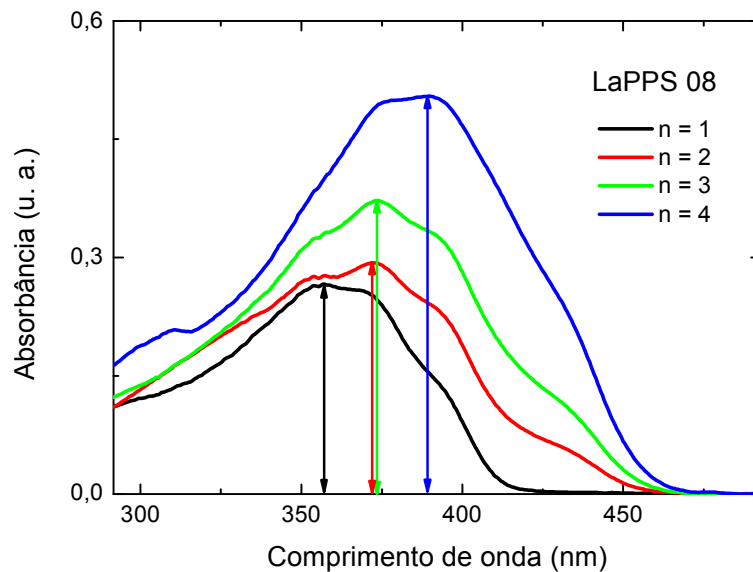


Figura 5.16 Espectros de absorção dos oligômeros LaPPS 08¹²⁶ ($n = 1$ a $n = 4$) cujas setas representam suas correspondentes forças de oscilador.

A força de oscilador dos estados excitados de meros de PPV ($n = 1,5$ a $n = 6,5$ - Figura 4.2) foram determinadas por TDDFT, cujos comandos estão descritos no capítulo 4. A Figura 5.17 apresenta a dependência do quadrado do momento de dipolo elétrico de transição $|\vec{\mu}_{ba}|^2$ normalizado em $n = 5,5$ entre os estados eletrônicos inicial a e final b em função do grau de conjugação n , determinado pela Eq. (2.122) (círculos abertos), pelos oligômeros LaPPS 08 (círculos fechados), OPVns (estrelas brancas), pela Eq. (2.129) com $L = 1$ (estrelas pretas) e por TDDFT (asteriscos). Há um pequeno desvio, em torno de 10 % para $n = 6,5$ entre o oligômero OPV7 e o método citado anteriormente. Este desvio está dentro da margem de erro, pois, em nossa simulação, consideramos apenas monômeros de PPV (Figura 4.2) (não consideramos os radicais presentes no OPV7) a 0 K e no vácuo. A equação usada no ajuste, representada pela linha na Figura 5.17, incluiu um ajuste exponencial:

$$|\vec{\mu}_{ba}|^2 = \mu_0 + \mu_A \cdot \exp(\mu_B \cdot n), \quad (5.3)$$

sendo $\mu_0 = 1,71313$ (erro: 0,13116), $\mu_A = -1,82838$ (erro: 0,09956) e $\mu_B = -0,17371$ (erro: 0,02419). Os erros dos parâmetros, indicados anteriormente entre parênteses,

foram pequenos não sendo superiores a 14% (caso de μ_B com maior erro). Não nos preocupamos em colocar as unidades de momento de dipolo, pois, na simulação do espectro de absorção, ocorrerá outra normalização, ou seja, somente nos interessa a forma funcional deste parâmetro.

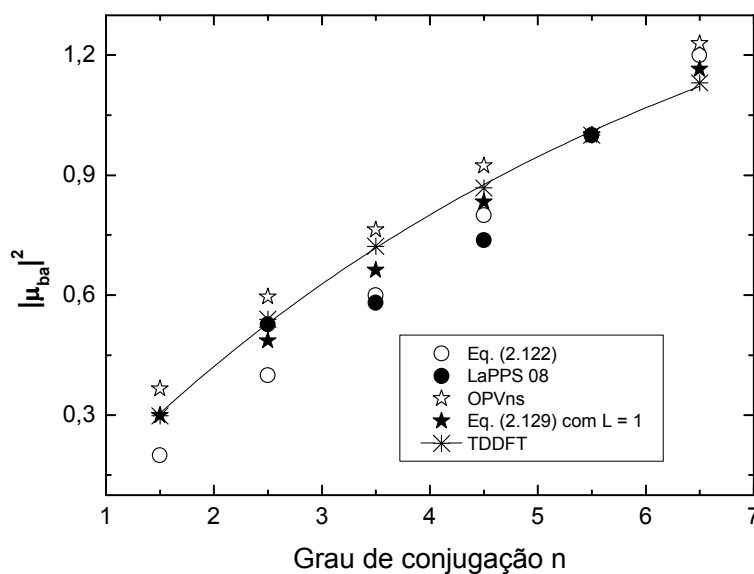


Figura 5.17 Quadrado do momento de dipolo elétrico de transição $\left| \vec{\mu}_{ba} \right|^2$ normalizado em $n = 5,5$ entre os estados eletrônicos inicial a e final b em função do grau de conjugação n . Dados obtidos da Eq. (2.122) (círculos abertos), dos oligômeros LaPPS 08 (círculos fechados), dos oligômeros OPVns (estrelas brancas), pela Eq. (2.129) com $L = 1$ (estrelas pretas) e por TDDFT (asteriscos).

A Figura 5.18 mostra o espectro de absorbância do filme LbL-PPV 10 K (círculos abertos) e os espectros de suas simulações utilizando a Eq. (2.122) (linha preta) e a Eq. (5.3) (linha cinza), respectivamente. Os pontos experimentais e o ajuste pela Eq. (2.122) foram obtidos a partir da Figura 5.1e. Alteramos apenas o parâmetro n_c da função Gaussiana, dada pela Eq. (2.120), de 3,0 para 3,8 no ajuste pela Eq. (5.3). Os parâmetros dos outros funcionais são os mesmos da curva teórica da Figura 5.1e. Na teoria de Estatística e Probabilidade, o desvio padrão mostra quanto de variação ou “dispersão” existe em torno da média dos pontos, permitindo com que possamos comparar quantitativamente os dados experimentais com as duas formas de ajustes. Os

cálculos das médias e dos desvios padrão dos espectros da Figura 5.18 estão listados na Tabela 5.8. Os pequenos valores do desvio padrão indicam que os pontos tendem a ficar mais próximos da média. O desvio padrão dos dois ajustes são iguais e quase idênticos ao experimental. De forma geral, os dois ajustes são semelhantes, entretanto, a simulação pela Eq. (5.3) se apresenta melhor do que o da simulação pela Eq. (2.122) por incluir a saturação do momento de dipolo de transição, tornando-a também um modelo físico mais realista. O aumento no centro da distribuição Gaussiana gera uma mudança na distribuição dos ajustes do filme de PPV, a Figura 5.19 ilustra este comportamento. A distribuição Gaussiana pela Eq. (5.3) prevê uma redução de 11,8% nos meros de $n = 1$ a $n = 3$ em relação à distribuição pela Eq. (2.122) e um aumento de 29,7% nos meros de $n = 4$ a $n = 15$ (estes cálculos foram feitos pela subtração das áreas formadas nos espectros teóricos).

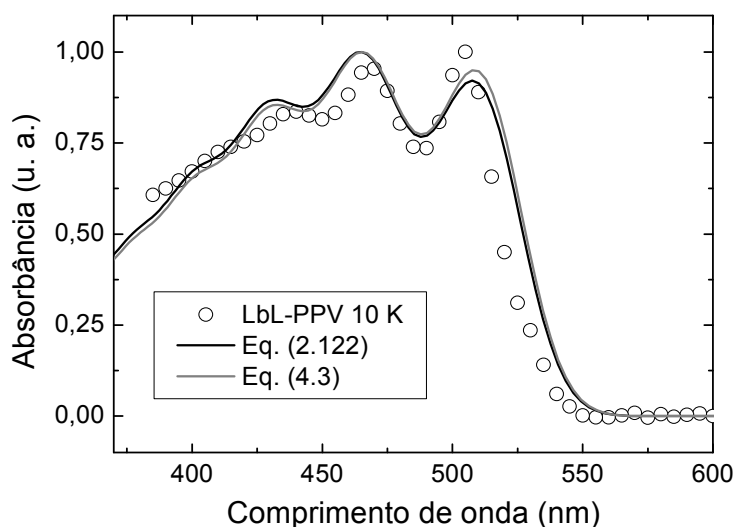


Figura 5.18 Espectro de absorvância do filme LbL-PPV 10 K. As linhas, preta e cinza, representam ajustes teóricos realizados pela Eq. (2.122) e pela Eq. (5.3), respectivamente.

Tabela 5.8 Média e desvio padrão dos espectros da Figura 5.18.

Espectro do filme	Forma	Média	Desvio padrão
LbL-PPV 10K	Experimental	0,5	0,4
	Ajuste baseado na Eq. (2.122)	0,6	0,3
	Ajuste baseado na Eq. (5.3)	0,6	0,3

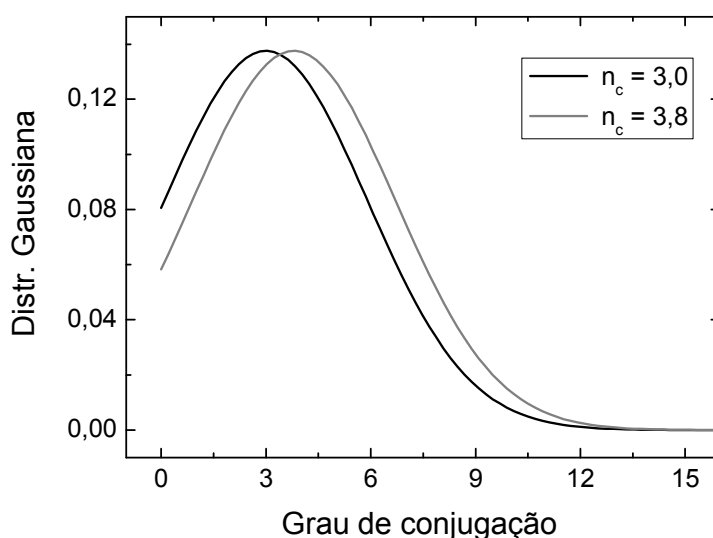


Figura 5.19 Distribuição Gaussiana (Eq. (2.120)) em função do grau de conjugação com centros de massa da curva $n_c = 3,0$ (linha preta) e $n_c = 3,8$ (linha cinza), a largura é a mesma nos dois casos ($\Delta n = 4,1$).

Com a comprovação da validade do modelo proposto pela Eq. (5.3), podemos, então, estimar o deslocamento máximo do exciton no PPV. A Figura 5.20 mostra a derivada do quadrado do momento de dipolo de transição (Eq. (5.3)) em relação ao grau de conjugação. Quando $n = 20$, a derivada atinge um valor bem próximo de zero (em torno de 10^{-2}), significando que os excitons estão fortemente confinados (a distância de confinamento num oligômero de PPV de $n = 20$ equivale a aproximadamente 13,6 nm). O momento de dipolo de transição fica praticamente constante a partir de $n = 20$, mesmo com a inserção de mais excitons. Impurezas e defeitos topológicos reduzem o tamanho da conjugação efetiva do polímero, limitando a extensão ao longo da cadeia na qual o exciton pode ser deslocado.¹²⁹ Extrapolações realizadas a partir de picos vibracionais visualizados em diversos oligômeros de PPV^{81; 130} e em polímeros

derivados do PPV¹³¹ indicam que o comprimento de conjugação é de aproximadamente 15 a 20 meros de PPV. A energia de ligação do exciton está relacionada com a extensão espacial da excitação, com a probabilidade da absorção (ou emissão) radiativa e o campo elétrico induzido de dissociação do exciton.¹³² Ela é definida como a energia necessária para separar o exciton em um elétron livre e um buraco livre.¹³³ Os valores experimentais da energia de ligação do exciton do PPV variam de 0,2 a 0,4 eV¹³⁴ até 1 eV¹³⁵, mas energias menores que 0,1 eV¹³⁶ também foram propostas. Estes valores correspondem a extensões espaciais que variam desde um monômero (excitons de Frenkel) até muitos monômeros (excitons de Wannier-Mott). A distância de confinamento de excitons que calculamos (13,6 nm correspondendo a 20 monômeros) indica que os excitons são tipo Wannier-Mott.

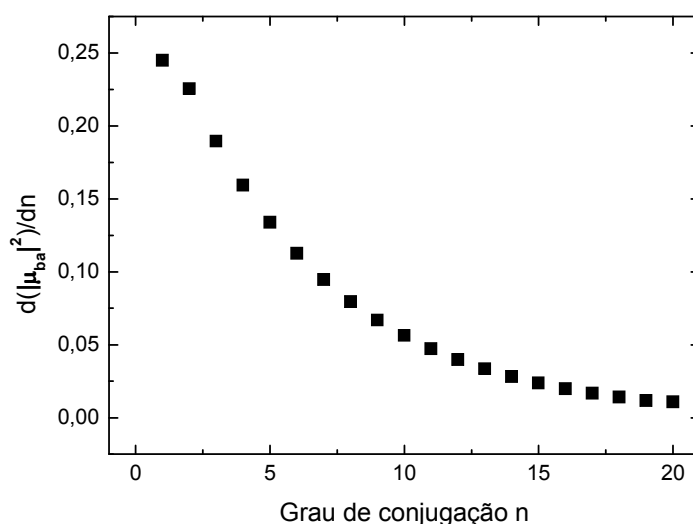


Figura 5.20 Derivada do quadrado do momento de dipolo de transição, dado pela Eq. (5.3), em relação ao grau de conjugação n .

5.3.3 Parâmetro de Huang-Rhys

O parâmetro de Huang-Rhys (parâmetro S) diminui com o aumento do tamanho da cadeia polimérica do PPV, segundo a pesquisa realizada por Shuai e colaboradores¹³⁷. Estes pesquisadores investigaram os processos de relaxação de estados foto-excitados em oligômeros e cadeias longas de PPV considerando a influência

simultânea do acoplamento elétron-fônon e do acoplamento elétron-elétron. Os estados foto-excitados e as relaxações de rede foram estudados utilizando o hamiltoniano proposto por *Longuet-Higgins-Salem* (LHS), dado por:¹³⁷

$$H_{\text{LHS}} = - \sum_{\langle j, j' \rangle} t_{jj'} (c_j^\dagger c_{j'} + \text{h.c.}) + \sum_{\langle j, j' \rangle} f_{jj'} \quad (5.4)$$

onde $\langle j, j' \rangle$ representa a somatória das ligações, $t_{jj'}$ é a integral de transferência (ressonância) e $f_{jj'}$ é a compressibilidade da ligação σ . A abreviação h.c. significa que há termos adicionais que são hermitianos conjugados dos termos que já foram escritos. O hamiltoniano LHS, escrito na notação da segunda quantização, possui o primeiro termo que é relacionado à energia cinética e permite um tunelamento (“*tunneling*” ou “*hopping*”) de partículas entre sítios da rede e um segundo termo relacionado à compressibilidade da ligação sigma. Este primeiro termo é fundamentado no modelo de *Tight-Binding* (aproximação empregada para determinar estruturas de bandas eletrônicas utilizando um conjunto de funções de onda baseadas na superposição de funções de ondas de átomos isolados). Na caracterização das excitações localizadas foi empregada uma formulação na descrição do *polaron-exciton* e *polaron* (par *soliton-antisoliton* confinado).¹³⁸ O estudo da estrutura vibrônica e o cálculo da dependência do fator S com o comprimento da cadeia polimérica foram realizados de acordo com os procedimentos descritos na referência¹³⁹. O fator S decresce monotonicamente com o aumento do comprimento da cadeia. Este fato difere um pouco dos polienos, pois nestes ocorrem inicialmente um decréscimo até atingir um mínimo e depois há um aumento do fator S.¹³⁹ Esta diferença de comportamento do PPV em relação aos polienos pode ser explicada pela sua não degenerescência do estado fundamental, desfavorecendo a relaxação da rede.

No capítulo 4 citamos três métodos que utilizamos para calcular o parâmetro de Huang-Rhys do PPV. Os resultados obtidos pelo primeiro e segundo métodos não foram satisfatórios. No primeiro método os valores do parâmetro S se mostraram essencialmente constantes apesar do aumento do grau de conjugação. No segundo método, o parâmetro S obtido variava de forma aleatória (ora aumentava, ora diminuía) e dependia do intervalo de tempo considerado. No terceiro método obtivemos valores condizentes com o comportamento do parâmetro S no PPV.

Inicialmente, determinamos os valores de S a partir dos espectros experimentais de absorção. Os espectros de absorbância dos oligômeros PPV2, PPV3, PPV4 e PPV5

podem ser vistos na Figura 5.21a, Figura 5.21b, Figura 5.21c e Figura 5.21d, respectivamente, onde os círculos abertos são os pontos experimentais e as linhas pretas os ajustes teóricos. As simulações teóricas, baseadas na Eq. (2.118), foram realizadas considerando que o funcional do momento de dipolo de transição tivesse valor unitário

$\left(\left| \vec{\mu}_{ba} \right|^2 = 1 \right)$ e foram atribuídos valores aos funcionais d , E_n , S e o modo vibracional foi

mantido em 1550 cm^{-1} . A Tabela 5.9 mostra os valores dos funcionais empregados nos ajustes teóricos dos espectros de absorvância dos oligômeros da Figura 5.21. A dispersão de energia d não muda significativamente nos oligômeros PPVn e a energia de *gap* segue o mesmo comportamento da Eq. (2.121).

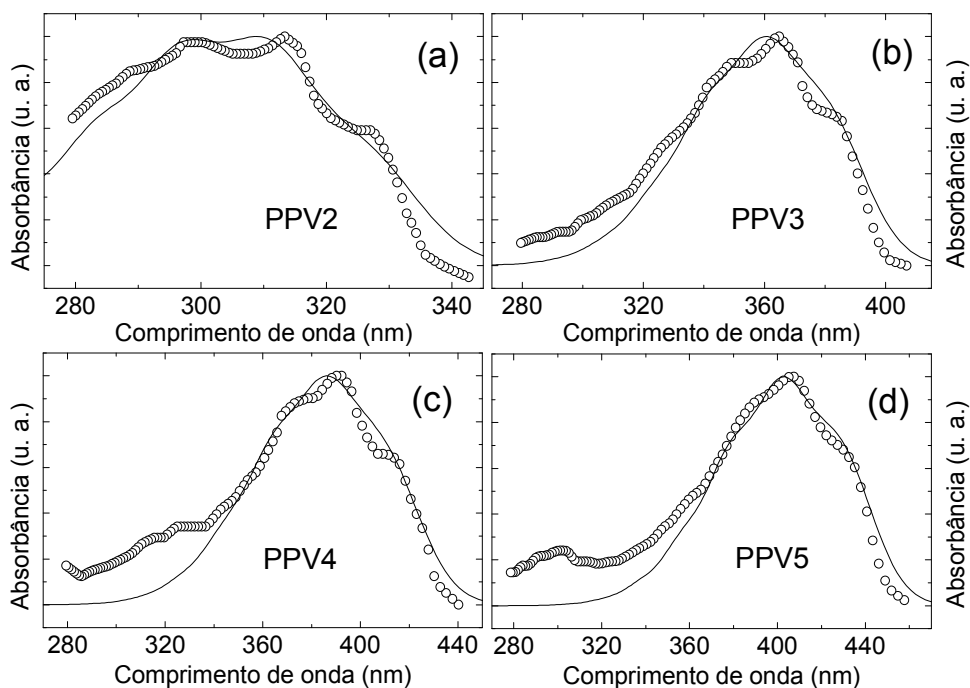


Figura 5.21 Espectros de absorvância das amostras PPV2 (a), PPV3 (b), PPV4 (c) e PPV5 (d).¹¹² Os dados experimentais estão indicados por círculos abertos e os ajustes teóricos, baseados na Eq. (2.118), por linhas pretas.

Tabela 5.9 Valores dos funcionais utilizados nos espectros teóricos de absorbância da Figura 5.21.

Filme	d (cm ⁻¹)	E _n (eV)	S
PPV2	750	3,791	1,85
PPV3	800	3,243	1,35
PPV4	800	3,012	1,35
PPV5	750	2,884	1,30

Ajustamos os valores de S obtidos da Tabela 5.9 por uma função equivalente à Eq. (2.123), porém, não obtivemos bons resultados. Os dados ajustam por uma função exponencial similar a Eq. (5.3). Foi simulado o espectro experimental de absorbância do filme LbL-PPV 10 K (Figura 5.1e) utilizando este novo ajuste do parâmetro S e mantivemos os funcionais empregados anteriormente (Eq. (2.121), Eq. (2.122) e Eq. (2.124)). A curva teórica obtida não ajustou corretamente os dados experimentais.

Fizemos os mesmos passos anteriores com os fatores de Huang-Rhys calculados pelo espectro de fotoluminescência dos oligômeros PPVn¹¹² e também não tivemos bons resultados. Portanto, podemos concluir que os fatores S, calculados a partir de oligômeros experimentais de PPV, não simulam adequadamente filmes poliméricos de forma de linha bem definida, tal com o LbL-PPV 10 K. Assim, o funcional proposto inicialmente por J. Yu⁵⁹, dado pela Eq. (2.123), continua sendo o mais adequado, lembrando que o mesmo foi baseado no trabalho de Shuai e colaboradores¹³⁷.

5.4 Estados excitados

Nesta parte do trabalho analisamos se seria necessário incluir contribuições de outros estados na parametrização da energia, tais como: HOMO-(LUMO+1) e (HOMO-1)-LUMO que tenham peso quando o sistema estiver sofrendo transição eletrônica. Na seção 5.3.2 usamos TDDFT para determinar a força de oscilador no espectro de absorção, via momento de dipolo elétrico de transição, em oligômeros de PPV baseados na Figura 4.2. Como o método, citado anteriormente, foi bem sucedido na dedução do modelo descrito pela Eq. (5.3), resolvemos usá-lo também nesta parte. Na Tabela 5.10 estão listados os estados excitados de meros de PPV com seus respectivos pesos e energias determinados pelo método computacional citado anteriormente. O pacote ORCA, usado nessa simulação, imprime apenas o peso das excitações individuais que foram superiores a 0,01. Analisando esta tabela, verificamos que o estado HOMO-

LUMO é responsável por pelo menos 95% do peso das transições eletrônicas de estados excitados. Então podemos concluir que somente devemos considerar o estado HOMO-LUMO na parametrização da energia, pois a contribuição de outros estados é desprezível.

Tabela 5.10 Grau de conjugação, transição eletrônica, peso e energia de estados excitados (singletos) de meros de PPV.

Grau de conjugação	Transição eletrônica	Peso	Energia (eV)
1,5	HOMO-LUMO	0,949127	4,208
	HOMO-(LUMO+1)	0,018038	
2,5	HOMO-LUMO	0,976081	3,343
3,5	HOMO-LUMO	0,981702	2,904
4,5	HOMO-LUMO	0,981336	2,663
5,5	HOMO-LUMO	0,977373	2,510
	(HOMO-1)-(LUMO+1)	0,013783	
6,5	HOMO-LUMO	0,969039	2,410
	(HOMO-1)-(LUMO+1)	0,022816	

5.5 Distribuição de segmentos conjugados

Conforme vimos na seção 2.8.2, J. C. F. A. Santos⁷² desenvolveu um modelo para determinar a distribuição de segmentos poliméricos conjugados, na qual denominaremos de *distribuição do passeio aleatório* (Eq. (2.130)). A Figura 5.22 mostra os espectros de absorbância dos filmes: (Figura 5.22a) LbL-PPV 10 K, obtido da Figura 5.1e, e (Figura 5.22b) SC-PPV 10 K, obtido da Figura 5.1a, juntamente com seus respectivos ajustes teóricos usando a *distribuição Gaussiana (linha preta)*, dada pela Eq. (2.120), e a *distribuição do passeio aleatório (linha cinza)*. A simulação pela distribuição Gaussiana utiliza os mesmos parâmetros da Figura 5.1e (filme LbL) e Figura 5.1a (filme SC). Os parâmetros específicos da distribuição do passeio aleatório, empregados nos filmes, foram: $N_{\text{cad}} = 16$ (nos dois casos), $p = 0,705$ (LbL-PPV 10 K) e $p = 0,600$ (SC-PPV 10 K). O valor $N_{\text{cad}} = 16$ foi utilizado pelo fato de mantermos o grau de conjugação variando de duas a quinze unidades. Em todas as simulações usamos o funcional do momento de dipolo de transição linear, dado pela Eq. (2.122).

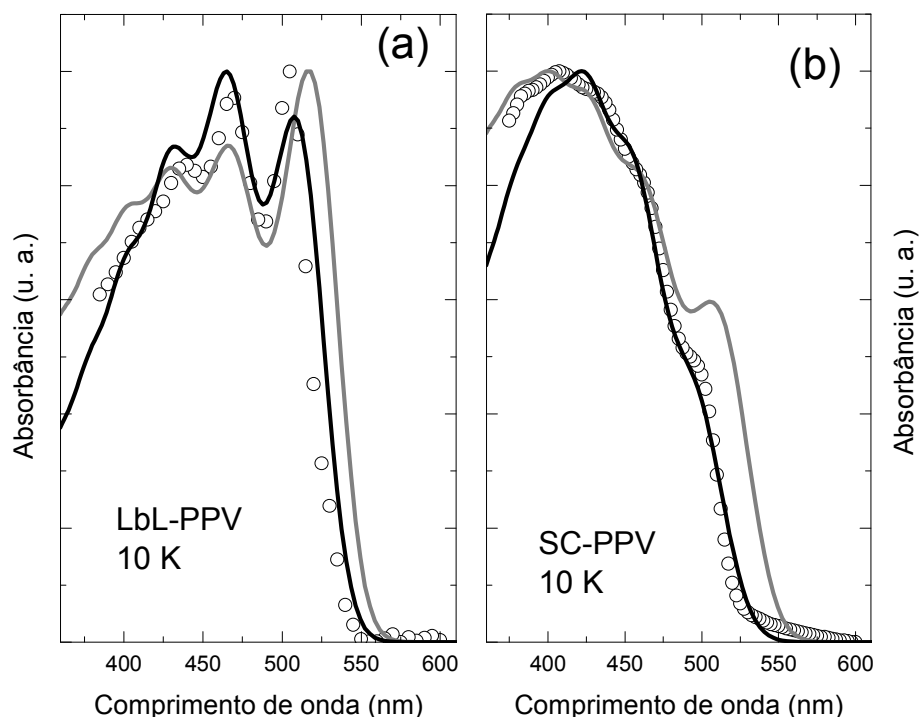


Figura 5.22 Espectros de absorvância dos filmes a 10 K: LbL-PPV (a) e SC-PPV (b). A linha preta e a linha cinza indicam os ajustes realizados pela distribuição gaussiana e pela distribuição do passeio aleatório, respectivamente.

Uma maneira de compararmos os ajustes teóricos da Figura 5.22 é pelo cálculo de suas médias e seus desvios padrão (usando o mesmo procedimento da seção 5.3.2 - Tabela 5.8). Na Tabela 5.11 estão os valores das médias e dos desvios padrão dos espectros da Figura 5.22. Comparando as médias e os desvios padrão dos filmes com os ajustes, tanto nos filmes LbL quanto SC, verificamos que eles possuem valores muito próximos, significando que nossos ajustes se aproximaram bastante dos dados experimentais. Percebemos que não há diferença entre os valores da média e do desvio padrão entre a distribuição do passeio aleatório e a distribuição Gaussiana, portanto, pode-se concluir que as simulações dadas por estas distribuições são equivalentes.

Tabela 5.11 Média e desvio padrão dos espectros da Figura 5.22.

Espectro do filme	Forma	Média	Desvio padrão
LbL-PPV 10K	Experimental	0,5	0,4
	Ajuste pela distribuição do passeio aleatório	0,6	0,3
	Ajuste pela distribuição gaussiana	0,6	0,3
SC-PPV 10 K	Experimental	0,5	0,4
	Ajuste pela distribuição do passeio aleatório	0,6	0,4
	Ajuste pela distribuição gaussiana	0,6	0,4

A Figura 5.23 apresenta um diagrama da distribuição do passeio aleatório (DPA) em função do grau de conjugação n com os mesmos parâmetros N_{cad} e p , usados nos ajustes teóricos da Figura 5.22, onde na *linha preta* temos $p = 0,705$ (LbL-PPV 10 K) e na *linha cinza* $p = 0,600$ (SC-PPV 10 K). Nessa forma de distribuição, há uma queda acentuada de seus valores com o incremento do grau de conjugação, sendo tanto maior quanto menor for a probabilidade da conformação p . Analisando esse diagrama vemos que o filme LbL-PPV 10 K tem mais meros com grau de conjugação variando de quatro a onze unidades que no filme SC-PPV 10 K, embora para $n < 4$ a situação se inverta. É interessante notar que o filme SC tem mais de 40% de meros com $n = 2$ que o filme LbL. Aumentando p , os segmentos das cadeias poliméricas seriam maiores e com menos graus de liberdade. Isso é confirmado com a deposição LbL, onde as moléculas podem minimizar a energia durante a adsorção espontânea, originando cadeias poliméricas mais estendidas e ordenadas. Para os filmes SC isso não acontece, pois o entrelaçamento das cadeias é maior.

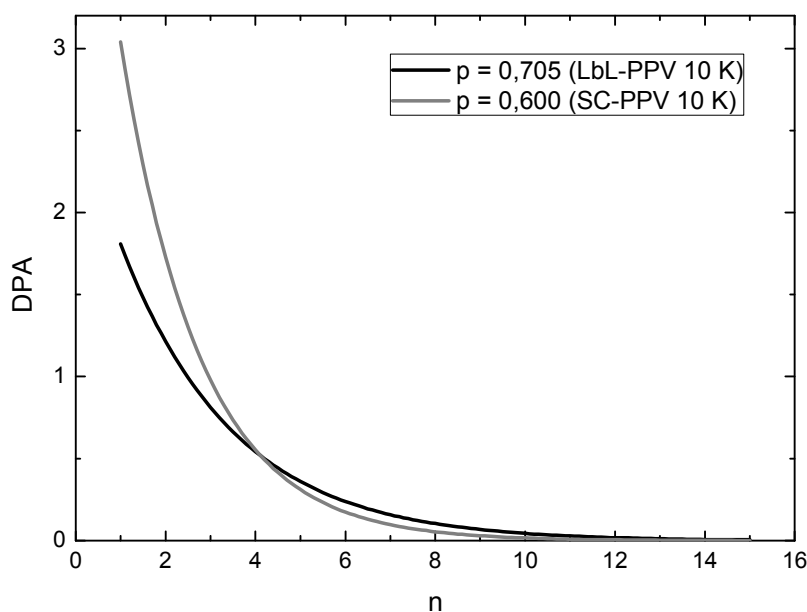


Figura 5.23 Distribuição do passeio aleatório (DPA) em função de grau de conjugação n . Parâmetros utilizados: $N_{cad} = 16$, $p = 0,705$ (linha preta) e $p = 0,600$ (linha cinza), sendo N_{cad} o tamanho da cadeia polimérica e p a probabilidade de conformação desta cadeia.

A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que a distribuição do passeio aleatório é tão efetiva quanto a distribuição Gaussiana para a descrição de espectros de absorção obtidos experimentalmente. O fato da distribuição de segmentos conjugados, num sistema polimérico, ser bem modelado por uma distribuição Gaussiana pode ser explicado pelo *Teorema do Limite Central*. Esse teorema, que é um dos mais notáveis na teoria de probabilidade, diz que a soma de um grande número de variáveis aleatórias independentes tem uma distribuição que é aproximadamente normal (ou Gaussiana).¹⁴⁰ Portanto, a distribuição Gaussiana explica não somente o que ocorre com a distribuição de segmentos conjugados em polímeros como também uma grande variedade de fenômenos físicos. A distribuição do passeio aleatório, descrita no item 2.8.2, trata-se de um modelo bem mais realista para um sistema polimérico, pois a distribuição se baseia na liberdade orientacional dos polímeros, mapeando-os num passeio aleatório. Além disso, essa distribuição (representada pela Eq. (2.130)) depende de apenas um parâmetro que é a probabilidade de conformação p , uma vez que se fixa o valor do tamanho da cadeia N_{cad} , facilitando bastante à simulação. Apesar de este modelo

desprezar as interações intracadeias presentes no sistema, ele descreve bem os polímeros preparados na forma de filmes densos e amorfos (*polymer melt*) que se encaixam nesse critério.

5.6 Simulação com a inclusão dos funcionais (seção 5.3) e com a distribuição do passeio aleatório (seção 5.5)

A Figura 5.24 apresenta os espectros de absorção de um filme LbL-PPV 10 K. A simulação da linha preta equivale à mesma curva teórica da Figura 5.1e, entretanto, a simulação da linha cinza utiliza a distribuição do passeio aleatório (Eq. (2.130)) no lugar da distribuição Gaussiana (Eq. (2.120)), mantém os funcionais da energia de *gap* (Eq. (2.121)), do fator de Huang-Rhys (Eq. (2.123)), da dispersão de energia (Eq. (2.124)) e utiliza a Eq. (5.3) no lugar da Eq. (2.122) para representar o funcional do momento de dipolo elétrico de transição eletrônica. Mantivemos os mesmos parâmetros da dispersão de energia ($d_1 = 400 \text{ cm}^{-1}$ e $d_2 = 4000 \text{ cm}^{-1}$) no ajuste de linha cinza, o parâmetro de conformação da cadeia polimérica p foi mudado (de $p = 0,705$ para $p = 0,752$) e o tamanho da cadeia foi mantido ($N_{\text{cad}} = 16$). Este ajuste é semelhante ao ajuste da Figura 5.22a. O pequeno aumento de p se deve ao uso da Eq. (5.3), pois neste modelo, prevê-se a saturação de momento de dipolo, enquanto a Eq. (2.122) apresenta um comportamento linear em relação ao grau de conjugação. A Tabela 5.12 mostra a média e o desvio padrão dos espectros da Figura 5.24. A média e o desvio padrão dos dois ajustes são iguais e muito próximos do experimental.

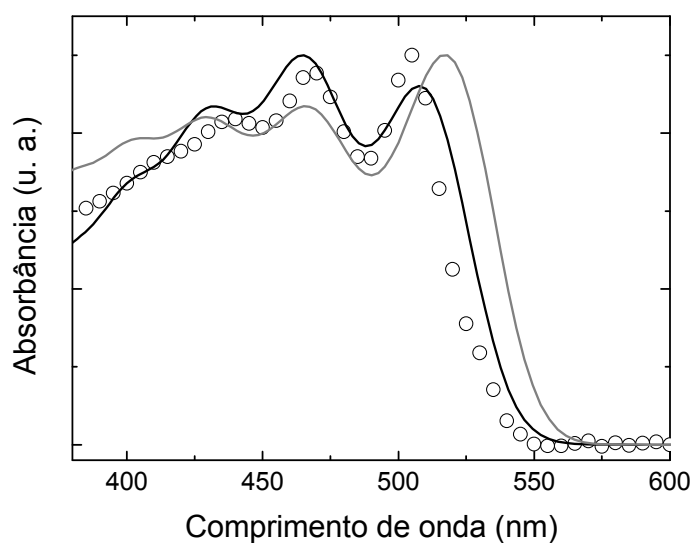


Figura 5.24 Espectros de absorvância do filme LbL-PPV 10 K. A linha preta é o mesmo ajuste feito na Figura 5.1e, enquanto que a linha cinza usa a distribuição do passeio aleatório (Eq. (2.130)) e o funcional do momento de dipolo de transição dado pela Eq. (5.3), mantendo os outros funcionais utilizados na primeira simulação.

Tabela 5.12 Média e desvio padrão dos espectros da Figura 5.24.

Espectro do filme	Forma	Média	Desvio padrão
LbL-PPV 10K	Experimental	0,5	0,4
	Curva teórica da Figura 5.1e	0,6	0,3
	Ajuste baseado na Eq. (2.130) e na Eq. (5.3)	0,6	0,3

A Figura 5.25 mostra um gráfico do passeio aleatório em função do grau de conjugação n com os parâmetros p empregados nos ajustes teóricos da Figura 5.24, sendo que na curva preta utiliza $p = 0,705$ e na curva cinza $p = 0,752$. Com o aumento de p ocorre uma redução dos meros com graus de conjugação menores que 5 e um aumento dos meros com grau de conjugação acima de 5 na cadeia polimérica, por exemplo, em $n = 2$ há uma diminuição de 19 % e em $n = 10$ um aumento de 40 % em relação a distribuição de $p = 0,705$. Consequentemente os meros constituintes das

cadeias poliméricas ficam maiores e menos entrelaçados, ou seja, possuem menor grau de liberdade.

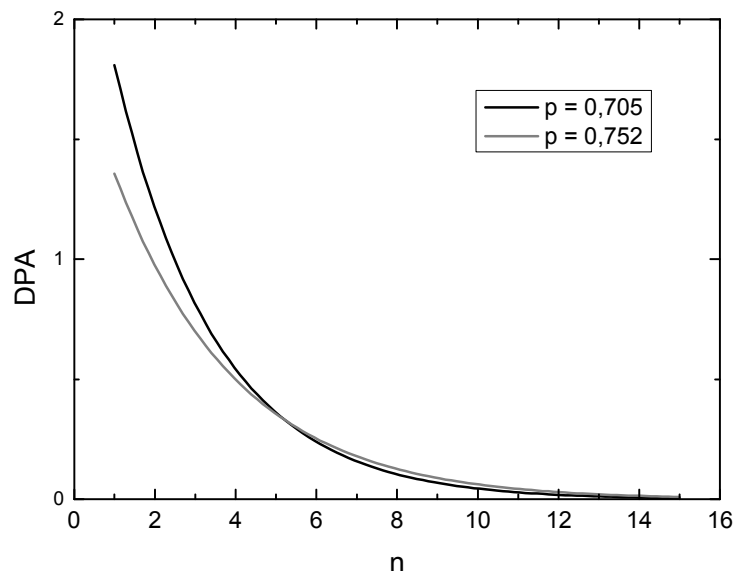


Figura 5.25 Distribuição do passeio aleatório (DPA) em função de grau de conjugação n . A linha preta usa $p = 0,705$ e a linha cinza $p = 0,752$.

Outra forma de compararmos os ajustes teóricos realizados na Figura 5.24 é pela função envelope (FEnv) que definiremos como:

$$\text{FEnv} = \left| \vec{\mu}_{ba} \right|^2 D[n]. \quad (5.5)$$

A idéia básica para se criar a função envelope origina da Eq. (2.118) e da Eq. (2.119) e indica a influência do produto do momento de dipolo de transição $\left| \vec{\mu}_{ba} \right|^2$ pela distribuição de segmentos conjugados $D[n]$ nos espectros de absorbância do filme LbL-PPV 10 K. A função envelope que emprega o funcional do momento de dipolo de transição linear (Eq. (2.122)) e a distribuição Gaussiana de segmentos conjugados (Eq. (2.120)) (com $n_c = 3,0$ e $\Delta n = 4,1$ e são os mesmos parâmetros que foram usados na simulação da Figura 5.1e) está representada pela linha preta da Figura 5.26, enquanto a função envelope que utiliza o funcional do momento de dipolo de transição com decaimento exponencial (Eq. (5.3)) e a distribuição do passeio aleatório (Eq. (2.130))

(com $p = 0,752$ e é o mesmo valor que foi usado na simulação indicada pela linha cinza da Figura 5.24) está representada pela linha cinza da mesma Figura 5.26. O ajuste indicado pela linha cinza tem menor centro de massa (~ 3) que o outro ajuste (~ 5), além disso, possui maior quantidade de meros de graus de conjugação longos ($n \geq 9$).

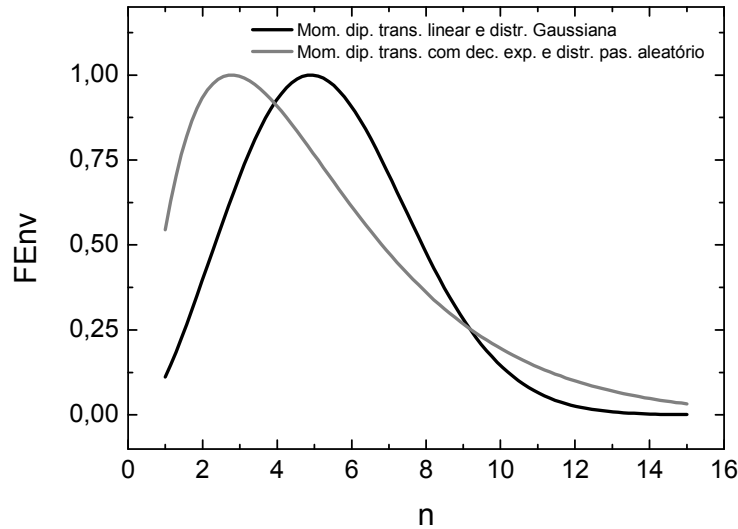


Figura 5.26 Função envelope F_{Env} (Eq. (5.5)) versus o grau de conjugação n . A linha preta utiliza o funcional do momento de dipolo de transição linear (Eq. (2.122)) e a distribuição Gaussiana de segmentos conjugados (Eq. (2.120)) (os parâmetros $n_c = 3,0$ e $\Delta n = 4,1$ foram os mesmos usados da simulação da Figura 5.1e) e a linha cinza utiliza o funcional do momento de dipolo de transição com decaimento exponencial (Eq. (5.3)) e a distribuição do passeio aleatório (Eq. (2.130)) (o parâmetro $p = 0,752$ foi usado na simulação indicada pela linha cinza da Figura 5.24).

O valor médio da distribuição do passeio aleatório pode ser calculado da seguinte forma:

$$\bar{n} = \frac{\sum_q q \cdot \langle n_q \rangle}{N_{cad} - 1}, \quad (5.6)$$

onde $\langle n_q \rangle$ é o valor médio do número de q -segmentos numa cadeia de tamanho N_{cad} (Eq. (2.130)). O valor médio da distribuição do passeio aleatório do filme LbL-PPV 10 K é igual a aproximadamente 0,96, considerando $p = 0,752$, q variando de 2 a 15 unidades e $N_{cad} = 16$. Este valor é menor que o centro da distribuição Gaussiana de

segmentos conjugados ($n_c = 3,0$), significando que, segundo este modelo, prevalece monômeros de graus de conjugação menores que os da distribuição Gaussiana na cadeia polimérica do PPV.

Conforme afirmamos no final da seção 5.5 a distribuição do passeio aleatório (Eq. (2.130)) se fundamenta na liberdade de orientação dos segmentos dos polímeros e facilita a simulação por depender de apenas um parâmetro (probabilidade de conformação p). Na distribuição Gaussiana é necessário ajustar dois parâmetros (o centro de massa da curva n_c e a largura Δn da distribuição), o que torna mais complicado seu ajuste. Além disso, apesar da distribuição do passeio aleatório considerar como se os polímeros tivessem cadeias ideais (caso de polímeros densos e amorfos), por não considerar interações intracadeias, é um modelo que possui mais sentido físico do que a distribuição Gaussiana (por exemplo, o menor valor do centro de massa obtido pelo ajuste da linha cinza da Figura 5.26 significa que existe um predomínio de meros de graus de conjugação pequenos na distribuição de segmentos conjugados do polímero). A junção da distribuição do passeio aleatório com o novo funcional do momento de dipolo de transição (Eq. (5.3)) permitiu uma melhor simulação e conhecimento das propriedades eletrônicas do polímero conjugado luminescente PPV.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES

6 Conclusões

O objetivo deste trabalho foi o estudo da estrutura e propriedades eletrônicas de polímeros conjugados por meio de métodos semi-empíricos e métodos *ab initio*. O polímero escolhido para analisar a influência da dispersão de energia não homogênea na forma de linha de absorção foi o PPV, pois apresenta resolução bem definida (~ 65 meV em filmes de LbL) na largura de linha e isso o torna um ótimo candidato para realizar estudos de propriedades ópticas, ao contrário de grande parte dos polímeros conjugados luminescentes que possuem resolução de forma de linha pouco definida. Os filmes de PPV foram preparados pelas técnicas *spin-coating* (SC), *layer-by-layer* (LbL) e *Langmuir-Blodgett* (LB).

O modelo físico deste trabalho, baseado numa teoria semi-empírica molecular, permitiu realizar estudos por modelagem da forma de linha de absorção envolvendo estados não localizados $\pi-\pi^*$. No caso específico do PPV, o modelo físico apropriado é fundamentado no tamanho do segmento conjugado ao longo da cadeia polimérica, definido pelo grau de conjugação n . Foram calculados os coeficientes de absorção parametrizados por uma distribuição de tamanhos de segmentos conjugados, pela interação eletrônica com o espectro vibracional descrito pelo parâmetro de Huang-Rhys, pela transição eletrônica HOMO-LUMO (energia de *gap*) e pelo momento de dipolo elétrico. Foi incluído o funcional da dispersão de energia não homogênea $1/n^2$, a partir do funcional do *gap* de energia.

Nosso trabalho mostra que os filmes de PPV contêm quantidades significativas de segmentos de baixo grau de conjugação ($n < 6$), corroborando com os dados obtidos para seu derivado poli(2-metóxi-5-(2-etilhexilóxi)-1,4-fenileno vinileno) (MEH-PPV)⁶⁰. Analisando a forma de linha de absorção de filmes SC, LbL e LB, verificamos que os produzidos pela técnica LbL tem melhor definição, excedendo até aqueles gerados pela técnica LB. Além disso, ambos possuem valores elevados para o centro de massa espectral, justificando o aumento do grau de conjugação nos mesmos. A simulação do espectro de absorbância do filme LbL-PPV 10 K confirma que o parâmetro d_2 , a dispersão de energia não homogênea, é fundamental para se conseguir um bom ajuste teórico. A inclusão do parâmetro d_2 é necessária no espectro cuja resolução na largura de linha seja pelo menos 65 meV, caso dos filmes LbL e LB.

A partir de medidas de absorbância de filmes SC-PPV verificou-se que o incremento da massa de DBS e da temperatura aumenta o consumo de PTHT,

facilitando sua conversão em PPV. Desenvolvemos um modelo para descrever as possíveis reações químicas de conversão de monômeros de PTHT em PPV e de monômeros de PPV em outros de diferentes graus de conjugação. Com esse modelo foi possível determinar a distribuição Gaussiana $D[n, t, T]$ em função do tempo de conversão térmica, as constantes de velocidade da reação e as energias de ativação para cada distribuição.

A dependência $1/n$ do funcional do *gap* de energia foi corroborada com cálculos feitos a partir de dados experimentais de oligômeros de PPV⁷¹ e por otimização de geometria por DFT (capítulo 4). Foi incluído um ajuste exponencial no funcional do momento de dipolo elétrico de transição, baseado em simulações de forças de oscilador de estados excitados (TDDFT - capítulo 4) em monômeros de PPV. A saturação do funcional do momento de dipolo, com o aumento do grau de conjugação, foi considerada com o objetivo de incluir confinamento de excitons. Com base nesse funcional estimamos o deslocamento máximo do exciton em torno de 13,6 nm (20 meros de PPV). Esse resultado está de acordo com as referências^{81; 130; 131}. Utilizamos três métodos, descritos na seção 5.3.3, para estudar a dependência do fator de Huang-Rhys em função do grau de conjugação, porém nenhum se mostrou satisfatório na simulação de espectros de absorção de PPV. O funcional proposto por J. Yu⁵⁹, para determinar o parâmetro de Huang-Rhys, continua sendo o mais apropriado.

Simulações feitas, utilizando TDDFT (capítulo 4), para calcular a força de oscilador no espectro de absorção, via momento de dipolo de transição, em oligômeros de PPV sugerem que o estado excitado HOMO-LUMO predomina sobre outros estados excitados, ou seja, a contribuição desses estados é desprezível quando o sistema sofre transição eletrônica.

A utilização da distribuição do passeio aleatório em espectros simulados de absorção apresenta bons resultados na descrição de espectros experimentais de absorção do PPV, assim como o uso da distribuição Gaussiana de segmentos conjugados.

O uso do funcional do momento de dipolo de transição, com decaimento exponencial, e da distribuição do passeio aleatório na simulação de espectros de absorbância do PPV proporcionaram também bons resultados. A função envelope, definida pelo funcional do momento de dipolo com decaimento exponencial vezes a distribuição do passeio aleatório, mostra que a cadeia polimérica do PPV apresenta centro de massa menor que a função envelope definida pelo funcional do momento de dipolo, proporcional ao grau de conjugação, vezes a distribuição Gaussiana de

segmentos conjugados. Esse resultado fortalece o modelo proposto pela distribuição do passeio aleatório, pois, segundo esse modelo, numa cadeia polimérica deve predominar meros de graus de conjugação pequenos baseados na liberdade orientacional dos polímeros. Além disso, inclui o confinamento de excitons no funcional do momento de dipolo de transição.

O estudo da fotofísica de polímeros conjugados, a partir do cálculo de estruturas eletrônicas, nos permitiu investigar o efeito da dispersão de energia não homogênea em filmes que apresentam resolução bem definida na largura de linha de absorção, a cinética de conversão do polímero precursor PTHt em PPV, obter a energia de ativação baseando-se apenas na análise de espectros de absorção experimentais, estabelecer um modelo para o funcional momento de dipolo de transição que incorporou efeitos de confinamento de excitons e comparar os modelos, Gaussiano e do passeio aleatório, que descrevem a distribuição de segmentos conjugados poliméricos. A junção da pesquisa experimental com a pesquisa teórica pode gerar grandes avanços tecnológicos, por exemplo, a melhoria da eficiência de conversão de energia em células solares orgânicas o que, atualmente, é obtidas por meio de uma combinação de novos materiais, técnicas de processamento e projetos de dispositivos. No entanto, foram os estudos químico-quânticos que permitiram uma melhor compreensão das propriedades eletrônicas, ópticas e dos processos fotofísicos corroborando para o desenvolvimento durante esta última década.¹⁴¹ Especificamente em nosso trabalho, a junção de modelos teóricos para entender os processos fotofísicos de polímeros conjugados baseados em anéis aromáticos nos conduziram a uma melhor compreensão da estrutura eletrônica destes materiais e dos processos de troca iônica de polímeros precursores usando, por exemplo, cadeias longas como o DBS. Resultado este que nos permite, agora, controlar e identificar, mesmo que empiricamente, a distribuição de segmentos conjugados ao longo das cadeias poliméricas. Utilizando esta método pode-se fazer estudos de decomposição térmica e de foto-oxidação em semicondutores orgânicos, por exemplo, que são fatores que diminuem drasticamente o tempo de vida e a eficiência de LEDs poliméricos.

CAPÍTULO 7

REFERÊNCIAS

7 Referências

- ¹ BARFORD, W., Ed. **Electronic and Optical Properties of Conjugated Polymers**. Oxford: Clarendon Press. 2005.
- ² WERNER, C. F. et al. High speed and high resolution chemical imaging based on a new type of OLED-LAPS set-up. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 175, n. 0, p. 118-122, 2012. ISSN 0925-4005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400511011920>>.
- ³ ERITT, M. et al. OLED manufacturing for large area lighting applications. **Thin Solid Films**, v. 518, n. 11, p. 3042-3045, 2010. ISSN 0040-6090. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004060900901788X>>.
- ⁴ VOHRA, V. et al. Organic solar cells based on nanoporous P3HT obtained from self-assembled P3HT:PS templates. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 37, p. 20017-20025, 2012. ISSN 0959-9428. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C2JM32639F>>.
- ⁵ ZOU, Y. et al. Effect of 8-hydroxyquinolitolithium buffer layer on the performance of polymer photovoltaic cells. **Thin Solid Films**, v. 520, n. 17, p. 5811-5814, 2012. ISSN 0040-6090. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609012002830>>.
- ⁶ CHEN, C. Y. et al. Light-emitting polymer space-charge-limited transistor. **Applied Physics Letters**, v. 93, n. 22, p. 223301-3, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.3027057>>.
- ⁷ HUITEMA, H. E. A. et al. Plastic transistors in active-matrix displays. **Nature**, v. 414, n. 6864, p. 599-599, 2001. ISSN 0028-0836. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/414599a>>.
- ⁸ BAN, H. T. et al. Highly thermostable and low birefringent norbornene-styrene copolymers with advanced optical properties: A potential plastic substrate for flexible displays. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 49, n. 1, p. 65-71, 2010. ISSN 1099-0518. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/pola.24416>>.
- ⁹ SCHWARTZ, B. J. Conjugated Polymers as Molecular Materials: How Chain Conformation and Film Morphology Influence Energy Transfer and Interchain Interactions. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 54, n. 1, p. 141-172, 2003. Disponível em: <<http://www.annualreviews.org/doi/abs/10.1146/annurev.physchem.54.011002.103811>>.
- ¹⁰ KELLEY, T. W. et al. Recent Progress in Organic Electronics: Materials, Devices, and Processes. **Chemistry of Materials**, v. 16, n. 23, p. 4413-4422,

- 2004/11/01 2004. ISSN 0897-4756. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/cm049614j>>. Acesso em: 15/08/2013.
- ¹¹ KLAUK, H., Ed. **Organic Electronics: Materials, Manufacturing, and Applications**. Weinheim, Germany: Wiley-VCHed. 2006.
- ¹² YAN, M. et al. Defect Quenching of Conjugated Polymer Luminescence. **Physical Review Letters**, v. 73, n. 5, p. 744-747, 1994. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.73.744>>.
- ¹³ HEEGER, A. J.; BRAUN, D. **Fabrication of visible light emitting diodes soluble semiconducting polymers**. United States. 5.869.350 1999.
- ¹⁴ ARIGA, K.; HILL, J. P.; JI, Q. Layer-by-layer assembly as a versatile bottom-up nanofabrication technique for exploratory research and realistic application. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 9, n. 19, p. 2319-2340, 2007. ISSN 1463-9076. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/B700410A>>.
- ¹⁵ OLIVEIRA, J. O. N. Langmuir-Blodgett Films - Properties and Possible Applications. **Brazilian Journal of Physics**, v. 22, p. 60-69, 1992.
- ¹⁶ BURROUGHES, J. H. et al. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. **Nature**, v. 347, n. 6293, p. 539-541, 1990. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/347539a0>>.
- ¹⁷ JEONG, J. M. et al. Synthesis and characterization of low molecular weight photorefractive materials with thioxanthene unit. **Synthetic Metals**, v. 139, n. 1, p. 11-19, 2003. ISSN 0379-6779. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0379677902012511>>.
- ¹⁸ YANG, Y.; HEEGER, A. J. Polyaniline as a transparent electrode for polymer light-emitting diodes: Lower operating voltage and higher efficiency. **Applied Physics Letters**, v. 64, n. 10, p. 1245-1247, 1994. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.110853>>.
- ¹⁹ MARLETTA, A. et al. Enhanced optical and electrical properties of layer-by-layer luminescent films. **Journal of Applied Physics**, v. 94, n. 9, p. 5592-5598, 2003. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.1615693>>.
- ²⁰ POÇAS, L. C. et al. Annealing effects on conductivity and optical properties of the PANI layer in ITO/PANI/PPV+DBS/Al polymer light-emitting diodes. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 19, p. 10, 2007.
- ²¹ TSENG, S. R. et al. High-efficiency blue multilayer polymer light-emitting diode fabricated by a general liquid buffer method. **Synthetic Metals**, v. 158, n. 3-4, p. 130-134, 2008. ISSN 0379-6779. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0379677908000052>>.

- 22 INFO. Audi apresenta lanterna traseira feita de OLED. 2013. Disponível em: <<http://info.abril.com.br/noticias/bitnocarro/audi-apresenta-lanterna-traseira-feita-de-oled-17012013-30.shl>>. Acesso em: 08/04/2013.
- 23 ARIAS, A. C. et al. Materials and Applications for Large Area Electronics: Solution-Based Approaches. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 1, p. 3-24, 2010. ISSN 0009-2665. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/cr900150b>>. Acesso em: 30/03/2013.
- 24 AHN, T. S.; WRIGHT, N.; BARDEEN, C. J. The effects of orientational and energetic disorder on Forster energy migration along a one-dimensional lattice. **Chemical Physics Letters**, v. 446, n. 1-3, p. 43-48, 2007. ISSN 0009-2614. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261407010573>>.
- 25 XIAO, J. et al. Stretchable and compressible thin films of stiff materials on compliant wavy substrates. **Applied Physics Letters**, v. 93, n. 1, p. 013109-3, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.2955829>>.
- 26 MEDEIROS, E. S. et al. Uso de polímeros condutores em sensores. Parte 1: Introdução aos polímeros condutores. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 7.2, p. 62-77, 2012.
- 27 SU, W. P.; SCHRIEFFER, J. R.; HEEGER, A. J. Solitons in Polyacetylene. **Physical Review Letters**, v. 42, n. 25, p. 1698-1701, 1979. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.42.1698>>.
- 28 REINEKER, P.; HAKEN, H.; WOLF, H. C., Eds. **Organic Molecular Aggregates - Electronic Excitation and Interaction Processes**. Spring Series in Solid-State Sciences. Munich, Germany: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, v.49, Spring Series in Solid-State Sciences. 1983.
- 29 LETHEBY, H. XXIX.-On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline. **Journal of the Chemical Society**, v. 15, n. 0, p. 161-163, 1862. ISSN 0368-1769. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/JS8621500161>>.
- 30 JR., W. D. C., Ed. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. New York: Wiley, 4a ed. 1996.
- 31 MATTOSO, L. H. C. **Síntese, caracterização e processamento de polianilinas e seus derivados**. 1993. (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
- 32 MACDIARMID, A. G. "Synthetic Metals": A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture). **Angewandte Chemie International Edition**, v. 40, n. 14, p. 2581-2590, 2001. ISSN 1521-3773. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1002/1521-3773\(20010716\)40:14<2581::AID-ANIE2581>3.0.CO;2-2](http://dx.doi.org/10.1002/1521-3773(20010716)40:14<2581::AID-ANIE2581>3.0.CO;2-2)>.

- 33 ITO, T.; SHIRAKAWA, H.; IKEDA, S. Simultaneous polymerization and formation of polyacetylene film on the surface of concentrated soluble Ziegler-type catalyst solution. **Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition**, v. 12, n. 1, p. 11-20, 1974. ISSN 1542-9369. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/pol.1974.170120102>>.
- 34 MATOSO, L. H. C. Plásticos que conduzem eletricidade: ficção ou realidade? **Polímeros: Ciência e Tecnologia, São Carlos**, v. 6, n. 3, p. 6-10, 1996.
- 35 SHIRAKAWA, H. et al. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH). **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, v. 0, n. 16, p. 578-580, 1977. ISSN 0022-4936. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C39770000578>>.
- 36 STENGER-SMITH, J. D. Intrinsically electrically conducting polymers. Synthesis, characterization, and their applications. **Progress in Polymer Science**, v. 23, n. 1, p. 57-79, 1998. ISSN 0079-6700. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670097000245>>.
- 37 BRÉDAS, J. L. et al. Excited-State Electronic Structure of Conjugated Oligomers and Polymers: A Quantum-Chemical Approach to Optical Phenomena. **Accounts of Chemical Research**, v. 32, n. 3, p. 267-276, 1999/03/01 1999. ISSN 0001-4842. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/ar9800338>>. Acesso em: 16/03/2013.
- 38 ATKINS, P.; PAULA, J. D., Eds. **Physical Chemistry**. Oxford: Oxford University Press, Eighth ed. 2006.
- 39 SALEM, L. **Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems**. New York: Benjamin, 1982.
- 40 KOHLER, B. E. Octatetraene Photoisomerization. **Chem. Rev.**, v. 93, p. 41-54, 1993.
- 41 POPE, M.; SWENBERG, C. E. **Electronic Process in Organic Crystals**. New York: Oxford University Press, 1982.
- 42 SOOS, Z. G.; GALVÃO, D. S.; ETEMAD, S. Fluorescence and excited-state structure of conjugated polymers. **Advanced Materials**, v. 6, n. 4, p. 280-287, 1994. ISSN 1521-4095. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/adma.19940060404>>.
- 43 SOOS, Z. G.; RAMASESHA, S.; GALVÃO, D. S. Band to correlated crossover in alternating Hubbard and Pariser-Parr-Pople chains: Nature of the lowest singlet excitation of conjugated polymers. **Physical Review Letters**, v. 71, n. 10, p. 1609-1612, 1993. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.71.1609>>.
- 44 THIJSEN, J. M., Ed. **Computational Physics**. Cambridge: Cambridge University Press, Second ed. 2007.

- 45 GROTENDORST, J., Ed. **Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry, Proceedings**: John Von Neumann Institute for Computing Jülich, v.3ed. 2000.
- 46 FERMI, E.; PHYSIK, Z. Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihrer Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elementa. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, v. 48, p. 73, 1928.
- 47 THOMAS, L. H. The calculation of atomic fields. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, v. 23, n. 05, p. 542-48, 1927. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1017/S0305004100011683>>.
- 48 VIANNA, J. D. M.; FAZZIO, A.; CANUTO, S., Eds. **Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: Simulação Computacional**. São Paulo: Livraria da Físicaed. 2004.
- 49 HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review**, v. 136, n. 3B, p. B864-B871, 1964. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.B864>>.
- 50 GASIOROWICZ, S., Ed. **Quantum Physics**: John Wiley & Sons, Second ed. 1996.
- 51 ATKINS, P.; FRIEDMAN, R., Eds. **Molecular Quantum Mechanics**. New York: Oxford, Fourth ed. 2005.
- 52 J.G. SOLÉ, L. E. B., D. JAQUE, Ed. **An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids**: John Wiley & Sonsed. 2005.
- 53 B. HENDERSON, G. F. I., Ed. **Optical Spectroscopy of Inorganic Solids**. Oxford: Clarendon Pressed. 1989.
- 54 LIN, S. Spectral band shape of absorption and emission of molecules in dense media. **Theor. Chem. Acc.**, v. 10, n. 4, p. 301-310, 1968. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/BF00526493>>.
- 55 HILL, T. **An Introduction to Statistical Thermodynamics**. Addison-Wesley, 1960.
- 56 MARKHAM, J. J. Interaction of Normal Modes with Electron Traps. **Rev. Mod. Phys.**, v. 31, n. 4, p. 956, 1959. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.31.956>>.
- 57 ARFKEN, G. B.; WEBER, H. **Mathematical Methods for Physicists**. San Diego: Elsevier 2005.
- 58 LIN, S. H. Rate of Interconversion of Electronic and Vibrational Energy. **J. Chem. Phys.**, v. 44, 1966.

- ⁵⁹ YU, J. et al. Temperature effect on the electronic spectra of poly(p-phenylenevinylene). **Synth. Met.**, v. 82, n. 2, p. 159-166, 1996. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0379677996037848>>.
- ⁶⁰ CHANG, R. et al. Experimental and theoretical investigations of absorption and emission spectra of the light-emitting polymer MEH-PPV in solution. **Chem. Phys. Lett.**, v. 317, n. 1-2, p. 142-152, 2000. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261499013561>>.
- ⁶¹ SILVA, R. A. et al. Exchange with temperature of the electron-vibrational mode interaction between thienylene-phenylene copolymer rings. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 48, n. 9, p. 964-971, 2010. ISSN 1099-0488. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/polb.21984>>.
- ⁶² YU, J. et al. Experimental and theoretical studies of absorption and photoluminescence excitation spectra of poly(p-phenylene vinylene). **Synth. Met.**, v. 74, n. 1, p. 7-13, 1995. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0379677995800301>>.
- ⁶³ BARFORD, W.; BURSILL, R. J.; SMITH, R. W. Theoretical and computational studies of excitons in conjugated polymers. **Physical Review B**, v. 66, n. 11, p. 115205, 2002. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.66.115205>>.
- ⁶⁴ BROWN, A. R. et al. Optical spectroscopy of triplet excitons and charged excitations in poly(p-phenylenevinylene) light-emitting diodes. **Chem. Phys. Lett.**, v. 210, n. 1-3, p. 61-66, 1993. ISSN 0009-2614. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/000926149389100V>>.
- ⁶⁵ MIZES, H. A.; CONWELL, E. M. Polarons and their stability in poly(phenylenevinylene). **Mol. Cryst. Liq. Cryst.**, v. 256, p. 519, 1994.
- ⁶⁶ HAGLER, T. W. et al. Enhanced order and electronic delocalization in conjugated polymers oriented by gel processing in polyethylene. **Phys. Rev. B**, v. 44, n. 16, p. 8652, 1991. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.44.8652>>.
- ⁶⁷ SHUAI, Z.; BRÉDAS, J. L.; SU, W. P. Nature of photoexcitations in poly(paraphenylene vinylene) and its oligomers. **Chem. Phys. Lett.**, v. 228, n. 4-5, p. 301-306, 1994. ISSN 0009-2614. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0009261494009619>>.
- ⁶⁸ HEMLEY, R.; KOHLER, B. E. Electronic structure of polyenes related to the visual chromophore. A simple model for the observed band shapes. **Biophys. J.**, v. 20, n. 3, p. 377-382, 1977. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0006349577855562>>.

- 69 GRANVILLE, M. F.; KOHLER, B. E.; SNOW, J. B. Franck-Condon analysis of the $1\text{ Ag} \Rightarrow 1\text{ Bu}$ absorption in linear polyenes with two through six double bonds. **J. Chem. Phys.**, v. 75, p. 3765-3769, 1981.
- 70 MEIER, H.; STALMACH, U.; KOLSHORN, H. Effective conjugation length and UV/vis spectra of oligomers. **Acta Polymerica**, v. 48, n. 9, p. 379-384, 1997. ISSN 1521-4044. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/actp.1997.010480905>>.
- 71 GIERSCHNER, J. et al. Fluorescence and absorption spectra of oligophenylenevinyls: Vibronic coupling, band shapes, and solvatochromism. **The Journal of Chemical Physics**, v. 116, n. 19, p. 8596-8609, 2002. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.1469612>>.
- 72 SANTOS, J. C. F. A. **Densidade de estados eletrônicos para polímeros conjugados em um modelo de rede**. 2012. (Mestrado em Física). Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.
- 73 ORR, W. J. C. Statistical treatment of polymer solutions at infinite dilution. **Transactions of the Faraday Society**, v. 43, n. 0, p. 12-27, 1947. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/TF9474300012>>.
- 74 BAUMGARTNER, A. Phase transitions of semiflexible lattice polymers. **The Journal of Chemical Physics**, v. 84, n. 3, p. 1905-1908, 1986. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.450439>>.
- 75 BAUMGARTNER, A.; BINDER, K. Dynamics of entangled polymer melts: A computer simulation. **The Journal of Chemical Physics**, v. 75, n. 6, p. 2994-3005, 1981. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.442391>>.
- 76 FLORY, P. J., Ed. **Statistical mechanics of chain molecules**. New York: Wiley (Interscience)ed. 1969.
- 77 SWANSON, L. S. et al. Polarons and triplet polaronic excitons in poly(paraphenylenevinylene) (PPV) and substituted PPV: An optically detected magnetic resonance study. **Physical Review B**, v. 44, n. 19, p. 10617-10621, 1991. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.44.10617>>.
- 78 FRANKEVICH, E. L. et al. Polaron-pair generation in poly(phenylene vinyls). **Physical Review B**, v. 46, n. 15, p. 9320-9324, 1992. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.46.9320>>.
- 79 MARLETTA, A. **Propriedades ópticas de semicondutores orgânicos à base de polímeros emissores de luz**. 2001. (Tese de Doutorado). Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.
- 80 N. C. GREENHAM, R. H. F. Semiconductor device physics of conjugated polymers. **Sol. State Phys.**, v. 49, p. 1, 1995.

- 81 WOO, H. S. et al. Optical spectra and excitations in phenylene vinylene oligomers. **Synthetic Metals**, v. 59, n. 1, p. 13-28, 1993. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/037967799391153S>>.
- 82 BASTARD, G., Ed. **Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures** Courtaboeuf, France : Les Editions de physique. 1988.
- 83 BARFORD, W.; BURSILL, R. J. Theory of molecular excitons in the phenyl-based organic semiconductors. **Chemical Physics Letters**, v. 268, n. 5-6, p. 535-540, 1997. ISSN 0009-2614. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261497002108>>.
- 84 BARFORD, W.; BURSILL, R. J.; LAVRENTIEV, M. Y. Density matrix renormalization group calculations of the low-lying excitations and non-linear optical properties of poly(para-phenylene) **J. Phys.: Condens. Matter**, v. 10, p. 6429-6446, 1998.
- 85 SON, S. et al. Luminescence Enhancement by the Introduction of Disorder into Poly(p-phenylene vinylene). **Science**, v. 269, n. 5222, p. 376-378, July 21, 1995. Disponível em: <<http://www.sciencemag.org/content/269/5222/376.abstract>>.
- 86 KOHLER, B. E.; SAMUEL, I. D. W. Experimental determination of conjugation lengths in long polyene chains. **The Journal of Chemical Physics**, v. 103, n. 14, p. 6248-6252, 1995. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.470402>>.
- 87 YALIRAKI, S. N.; SILBEY, R. J. Conformational disorder of conjugated polymers: Implications for optical properties. **The Journal of Chemical Physics**, v. 104, n. 4, p. 1245-1253, 1996. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.470782>>.
- 88 G. ROSSI; CHANCE, R. R.; SILBEY, R. Conformational disorder in conjugated polymers. **J. Chem. Phys.**, v. 90, 1989.
- 89 ANDERSON, P. W. Absence of Diffusion in Certain Random Lattices. **Phys. Rev.**, v. 109, n. 5, p. 1492, 1958. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.109.1492>>.
- 90 OBRZUT, J.; KARASZ, F. E. Ultraviolet and visible spectroscopy of poly(paraphenylene vinylene). **The Journal of Chemical Physics**, v. 87, n. 4, p. 2349-2358, 1987. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.453116>>.
- 91 GREENHAM, N. C.; FRIEND, R. H. Semiconductor Device Physics of Conjugated Polymers. In: HENRY, E. e FRANS, S. (Ed.). **Solid State Physics: Academic Press**, v.49, 1996. p.1-149. ISBN 0081-1947.
- 92 YU, J. et al. Molecular orbital calculations of electronic excited states in poly(p-phenylene vinylene). **Synthetic Metals**, v. 66, n. 2, p. 143-148, 1994.

- Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0379677994900914>.
- ⁹³ KENKRE, V. M.; KNOX, R. S. Generalized-master-equation theory of excitation transfer. **Physical Review B**, v. 9, n. 12, p. 5279-5290, 1974. Disponível em: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.9.5279>.
- ⁹⁴ FÖRSTER, T. Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz. **Annalen der Physik**, v. 437, n. 1-2, p. 55-75, 1948. ISSN 1521-3889. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1002/andp.19484370105>.
- ⁹⁵ LIST, E. J. W. et al. Excitation energy migration in highly emissive semiconducting polymers. **Chemical Physics Letters**, v. 325, n. 1-3, p. 132-138, 2000. ISSN 0009-2614. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261400006357>.
- ⁹⁶ WANG, W. Z.; SAXENA, A.; BISHOP, A. R. Systematic study of the vibrational properties of poly(phenylene vinylene) and related oligomers. **Physical Review B**, v. 50, n. 9, p. 6068-6076, 1994. Disponível em: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.50.6068>.
- ⁹⁷ GEBHARDT, V. et al. Electroluminescent Behavior of a Homologous Series of Phenylenevinylene Oligomers. **Advanced Materials**, v. 11, n. 2, p. 119-123, 1999. ISSN 1521-4095. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199902\)11:2<119::AID-ADMA119>3.0.CO;2-7](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199902)11:2<119::AID-ADMA119>3.0.CO;2-7).
- ⁹⁸ BRADLEY, D. D. C. Precursor-route poly(p-phenylenevinylene): polymer characterisation and control of electronics properties. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, v. 20, p. 1389, 1987.
- ⁹⁹ MARLETTA, A. et al. Rapid Conversion of Poly(p-phenylenevinylene) Films at Low Temperatures. **Advanced Materials**, v. 12, n. 1, p. 69-74, 2000. ISSN 1521-4095. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(200001\)12:1<69::AID-ADMA69>3.0.CO;2-6](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(200001)12:1<69::AID-ADMA69>3.0.CO;2-6).
- ¹⁰⁰ HEEGER, A. J.; BRAUN, D. United States Patent 1999.
- ¹⁰¹ RUSSELL, J. B., Ed. **Química Geral**. São Paulo: McGraw-Hill do Brasil, p.897ed. 1981.
- ¹⁰² LAIDLER, K. J. **Chemical Kinetics**. Harper & Row, 1987.
- ¹⁰³ KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physical Review**, v. 140, n. 4A, p. A1133-A1138, 1965. Disponível em: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
- ¹⁰⁴ NEESE, F. ORCA. 2013. Disponível em: <http://www.mpibac.mpg.de/bac/logins/neese/description.php>. Acesso em: 20/03/2013.

- 105 HEHRE, W. J.; DITCHFIELD, R.; POPLE, J. A. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian-Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules. **The Journal of Chemical Physics**, v. 56, n. 5, p. 2257-2261, 1972. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.1677527>>.
- 106 GRIMME, S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. **Journal of Computational Chemistry**, v. 27, n. 15, p. 1787-1799, 2006. ISSN 1096-987X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/jcc.20495>>.
- 107 CORNIL, J. et al. Vibronic structure in the optical absorption spectra of phenylene vinylene oligomers: a joint experimental and theoretical study. **Chemical Physics Letters**, v. 247, n. 4–6, p. 425-432, 1995. ISSN 0009-2614. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261495012249>>.
- 108 SAHA, B.; EHARA, M.; NAKATSUJI, H. Investigation of the Electronic Spectra and Excited-State Geometries of Poly(para-phenylene vinylene) (PPV) and Poly(para-phenylene) (PP) by the Symmetry-Adapted Cluster Configuration Interaction (SAC-CI) Method. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 111, n. 25, p. 5473-5481, 2007. ISSN 1089-5639. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/jp068441d>>.
- 109 MBAREK, M. et al. Structure–properties correlation of copolymers derived from poly(phenylene vinylene) (PPV). **Synthetic Metals**, v. 162, n. 19–20, p. 1762-1768, 2012. ISSN 0379-6779. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0379677912000549>>.
- 110 NAYYAR, I. H. et al. Localization of Electronic Excitations in Conjugated Polymers Studied by DFT. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 2, n. 6, p. 566-571, 2011/03/17 2011. ISSN 1948-7185. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/jz101740w>>. Acesso em: 21/03/2013.
- 111 STEWART, J. MOPAC. 2007. Disponível em: <<http://openmopac.net/>>. Acesso em: 20/08/2013.
- 112 CORNIL, J. et al. Photoluminescence spectra of oligo-paraphenylenevinylenes: a joint theoretical and experimental characterization. **Chemical Physics Letters**, v. 278, n. 1–3, p. 139-145, 1997. ISSN 0009-2614. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000926149700986X>>.
- 113 ROTHBERG, L. J. et al. Photophysics of phenylenevinylene polymers. **Synthetic Metals**, v. 80, n. 1, p. 41-58, 1996. ISSN 0379-6779. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0379677996802025>>.
- 114 LEFRANT, S. et al. Vibrational studies of polyparaphenylene-vinylene (PPV). **Synth. Met.**, v. 29, n. 1, p. 91-96, 1989. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0379677989902816>>.

- 115 RAKOVIĆ, D. et al. Theoretical study of the vibrational spectra in poly(p-phenylene vinylene). **Phys. Rev. B**, v. 41, n. 15, p. 10744-10746, 1990. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.41.10744>>.
- 116 MARLETTA, A.; GUIMARÃES, F. E. G.; FARIA, R. M. Line shape of emission spectra of the luminescent polymer poly(p-phenylene vinylene). **Brazilian Journal of Physics**, v. 32, p. 570-574, 2002. ISSN 0103-9733. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-97332002000300018&nrm=iso>.
- 117 GIERSCHNER, J.; CORNIL, J.; EGELHAAF, H. J. Optical Bandgaps of π -Conjugated Organic Materials at the Polymer Limit: Experiment and Theory. **Advanced Materials**, v. 19, n. 2, p. 173-191, 2007. ISSN 1521-4095. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/adma.200600277>>.
- 118 CHANG, C. H. et al. Effects of displacement and distortion of potential surfaces on absorption and emission spectra of MPV oligomer in solutions. **Synth. Met.**, v. 106, n. 2, p. 139-144, 1999. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0379677998015112>>.
- 119 HOFFMANN, S. T.; BÄSSLER, H.; KÖHLER, A. What Determines Inhomogeneous Broadening of Electronic Transitions in Conjugated Polymers? **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 114, n. 51, p. 17037-17048, 2010/12/30 2010. ISSN 1520-6106. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/jp107357y>>. Acesso em: 25/05/2012.
- 120 BARFORD, W.; TREMBATH, D. Exciton localization in polymers with static disorder. **Physical Review B**, v. 80, n. 16, p. 165418, 2009. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.80.165418>>.
- 121 WANG, H.; TAO, X.; NEWTON, E. Thermal degradation kinetics and lifetime prediction of a luminescent conducting polymer. **Polymer International**, v. 53, n. 1, p. 20-26, 2004. ISSN 1097-0126. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/pi.1279>>.
- 122 CHANG, R., Ed. **Físico-Química para as ciências químicas e biológicas**. São Paulo: McGraw-Hill, v.1, 3a ed. 2008.
- 123 KESTERS, E. et al. Non-isothermal elimination process in the solid state of n-alkyl-sulphinyl precursor polymers towards conjugated poly[2-(3',7'-dimethyloctyloxy)-5-methoxy-1,4-phenylene vinylene] studied with MTDSC and TGA. **Polymer**, v. 47, n. 23, p. 7935-7942, 2006. ISSN 0032-3861. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S003238610601072X>>.
- 124 CLAUDIO, G. C.; BITTNER, E. R. Random growth statistics of long-chain single molecule poly-(p-phenylene vinylene). **The Journal of Chemical Physics**, v. 115, n. 20, p. 9585-9593, 2001. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.1413975>>.

- 125 ROSSI, G.; CHANCE, R. R.; SILBEY, R. Conformational disorder in conjugated polymers. **The Journal of Chemical Physics**, v. 90, n. 12, p. 7594-7601, 1989. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.456193>>.
- 126 PAREDES, A. M. M. **Síntese, caracterização e propriedades eletro-ópticas de copolímeros multibloco conjugados-não-conjugados**. 2006. (Tese de Doutorado). Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.
- 127 PEETERS, E. et al. Singlet and triplet excitations of chiral dialkoxy-p-phenylene vinylene oligomers. **The Journal of Chemical Physics**, v. 112, n. 21, p. 9445-9454, 2000. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.481638>>.
- 128 SCHNABEL, W., Ed. **Polymers and Light. Fundamentals and Technical Applications**. Weinheim: Wiley-VCH, p.381ed. 2007.
- 129 HAYES, G. R.; SAMUEL, I. D. W.; PHILLIPS, R. T. Exciton dynamics in electroluminescent polymers studied by femtosecond time-resolved photoluminescence spectroscopy. **Physical Review B**, v. 52, n. 16, p. R11569-R11572, 1995. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.52.R11569>>.
- 130 TIAN, B. et al. Optical spectra and structure of oligomeric models of polyparaphenylenevinylene. **The Journal of Chemical Physics**, v. 95, n. 5, p. 3191-3197, 1991. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.460875>>.
- 131 HEUN, S. et al. Conformational effects in poly(p-phenylene vinylene)s revealed by low-temperature site-selective fluorescence. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 5, p. 247-260, 1993.
- 132 RUINI, A. et al. Solid State Effects on Exciton States and Optical Properties of PPV. **Physical Review Letters**, v. 88, n. 20, p. 206403, 2002. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.88.206403>>.
- 133 CONWELL, E. M. Definition of exciton binding energy for conducting polymers. **Synthetic Metals**, v. 83, n. 2, p. 101-102, 1996. ISSN 0379-6779. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0379677997800616>>.
- 134 BARTH, S.; BÄSSLER, H. Intrinsic Photoconduction in PPV-Type Conjugated Polymers. **Physical Review Letters**, v. 79, n. 22, p. 4445-4448, 1997. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.79.4445>>.
- 135 CHANDROSS, M. et al. Optical absorption in the substituted phenylene-based conjugated polymers: Theory and experiment. **Physical Review B**, v. 55, n. 3, p. 1486-1496, 1997. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.55.1486>>.

- ¹³⁶ MOSES, D. et al. Exciton binding energy in poly(phenylene vinylene). **Synthetic Metals**, v. 125, n. 1, p. 93-98, 2001. ISSN 0379-6779. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S037967790100515X>>.
- ¹³⁷ SHUAI, Z.; BRÉDAS, J. L.; SU, W. P. Nature of photoexcitations in poly (paraphenylene vinylene) and its oligomers. **Chemical Physics Letters**, v. 228, n. 4-5, p. 301-306, 1994. ISSN 0009-2614. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0009261494009619>>.
- ¹³⁸ FESSER, K.; BISHOP, A. R.; CAMPBELL, D. K. Optical absorption from polarons in a model of polyacetylene. **Physical Review B**, v. 27, n. 8, p. 4804-4825, 1983. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.27.4804>>.
- ¹³⁹ SHUAI, Z.; BRÉDAS, J. L. Relaxation of the first B_u excited state in linear polyenes: From trans-butadiene to polyacetylene. **The Journal of Chemical Physics**, v. 97, n. 9, p. 5970-5976, 1992. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.463734>>.
- ¹⁴⁰ ROSS, S., Ed. **Probabilidade: Um Curso Moderno com Aplicações**. Bookman Companhia Editora Ltda., Oitava ed. 2010.
- ¹⁴¹ RISKÓ, C.; BRÉDAS, J. L. Small Optical Gap Molecules and Polymers: Using Theory to Design More Efficient Materials for Organic Photovoltaics. In: (Ed.): Springer Berlin Heidelberg p.1-38. (Topics in Current Chemistry).

CAPÍTULO 8

ANEXOS

8 Anexos

8.1 Distribuições gaussianas $D[n, t, T]$ em função do grau de conjugação

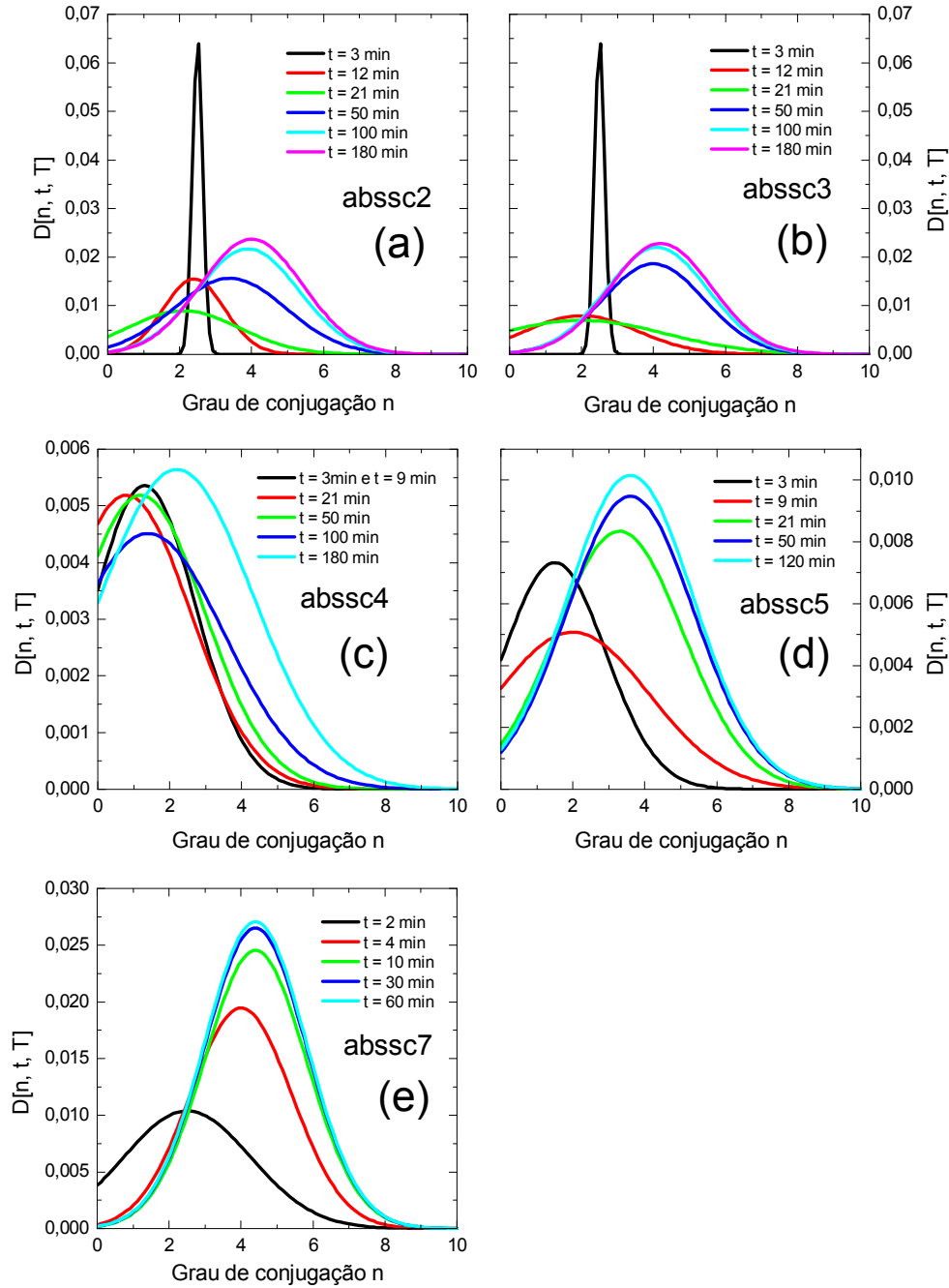


Figura 8.1 Funções $D[n, t, T]$ (Eq. ((2.120)) cujos parâmetros, n_c e Δn , foram determinados pelos ajustes teóricos do filme abssc2 (a), abssc3 (b), abssc4 (c), abssc5 (d) e abssc7 (e). A legenda inserida na figura indica as cores equivalentes a cada um dos tempos de conversão térmica.

8.2 Espectros de absorvância dos oligômeros nPVs

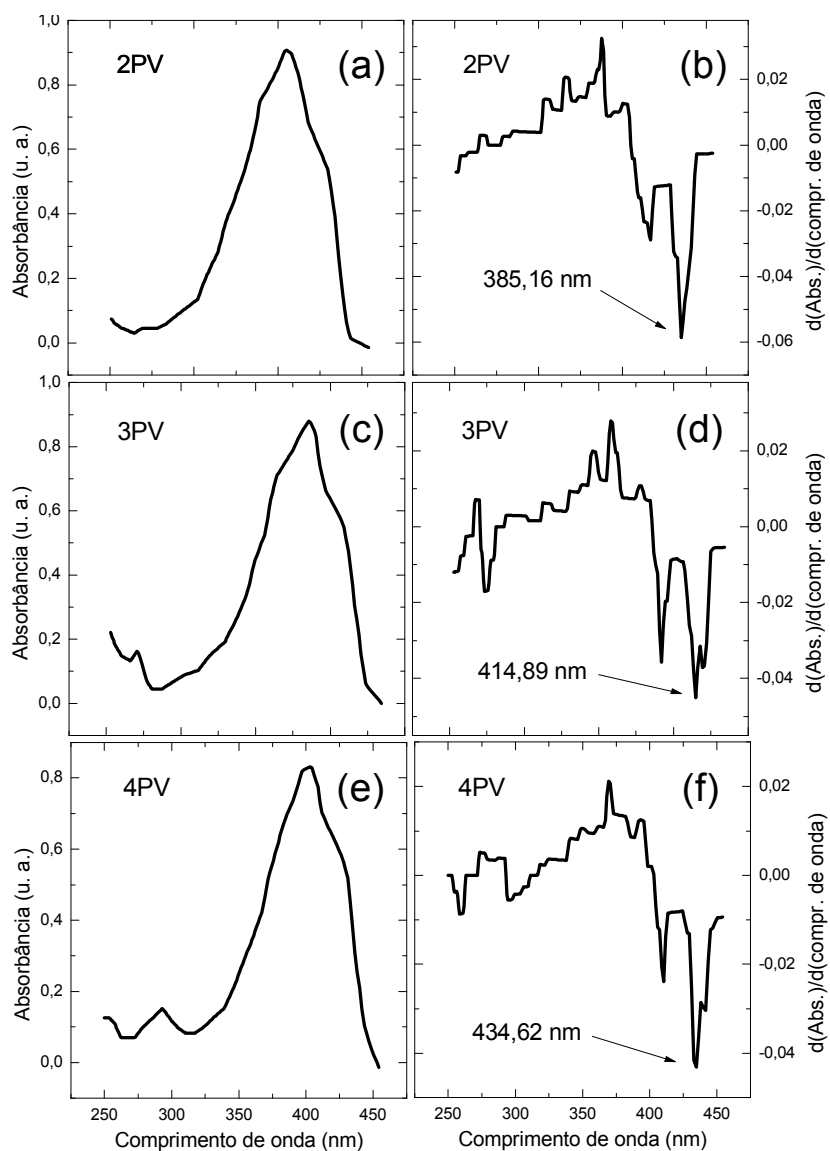


Figura 8.2 Espectros de absorvância dos oligômeros⁷¹ 2PV (a), 3PV (c), 4PV (e) e o cálculo de suas derivadas (b), (d), (f), respectivamente.

8.3 Espectros de absorbância experimentais e teóricos dos filmes abssc1, abssc2, abssc3, abssc4, abssc5 e abssc7 para diversos tempos de conversão térmica

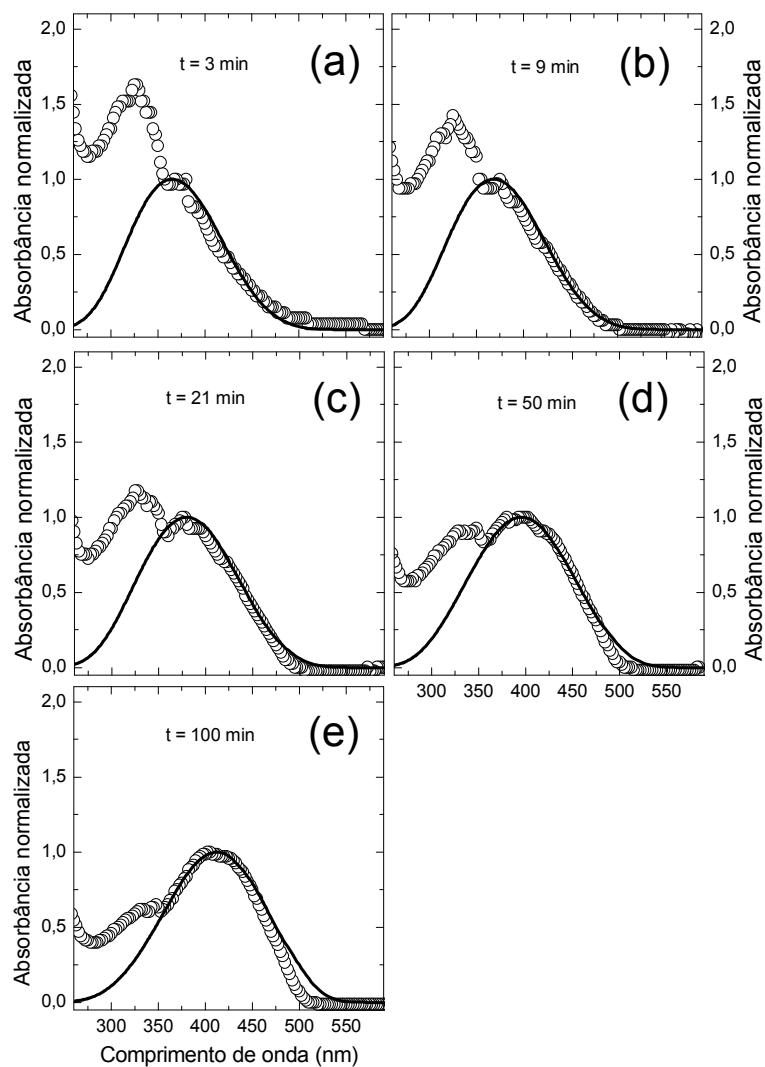


Figura 8.3 Espectros experimental (círculos abertos) e teórico (linha preta) do filme abssc1 da Figura 5.5a para os tempos de conversão de 3 min (a), 9 min (b), 21 min (c), 50 min (d) e 100 min (e).

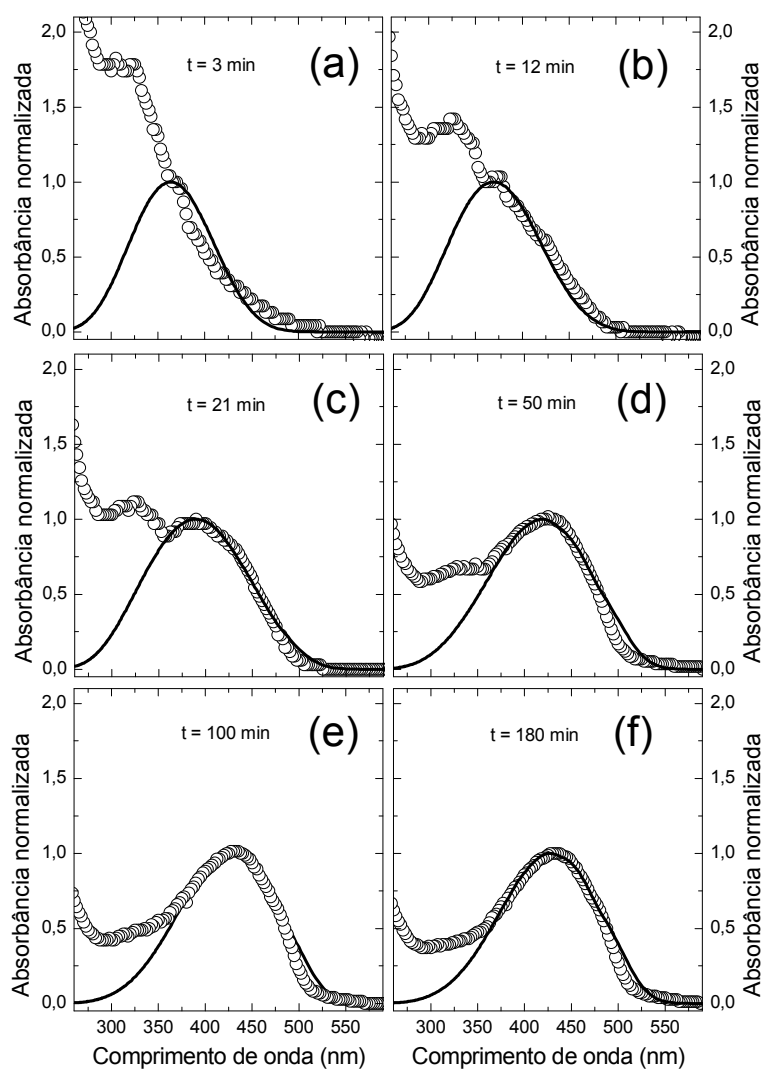


Figura 8.4 Espectros experimental (círculos abertos) e teórico (linha preta) do filme abs2c da Figura 5.5b para os tempos de conversão de 3 min (a), 12 min (b), 21 min (c), 50 min (d), 100 min (e) e 180 min (f).

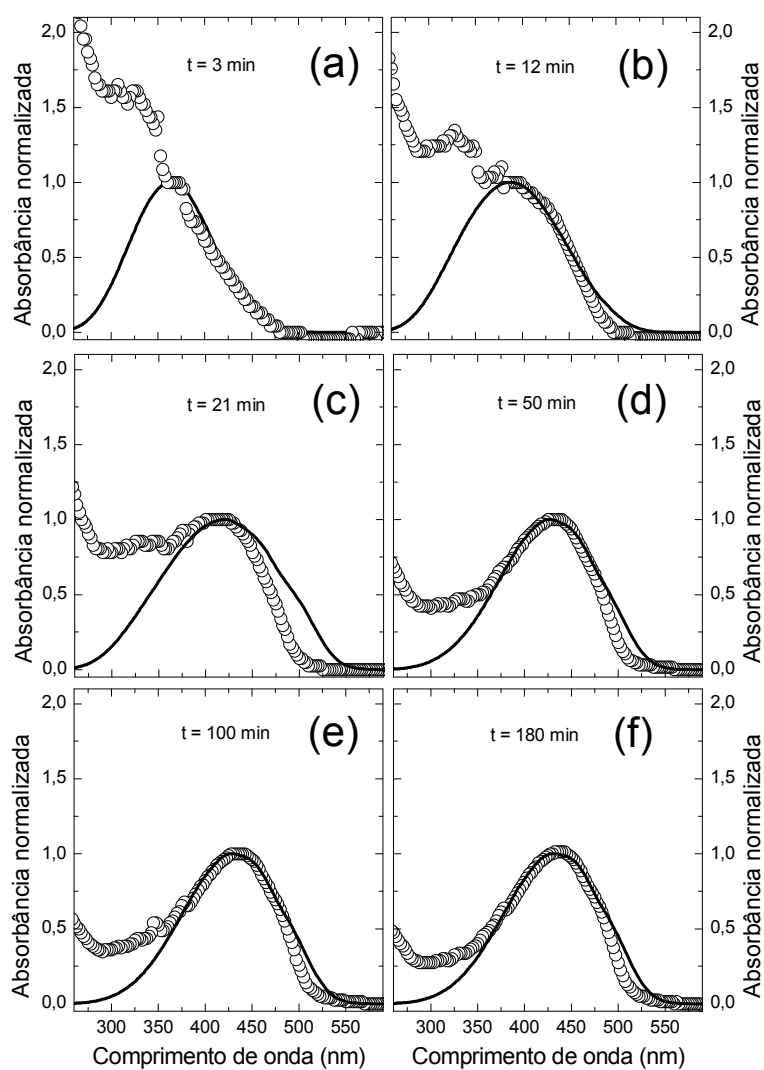


Figura 8.5 Espectros experimental (círculos abertos) e teórico (linha preta) do filme abssc3 da Figura 5.5c para os tempos de conversão de 3 min (a), 12 min (b), 21 min (c), 50 min (d), 100 min (e) e 180 min (f).

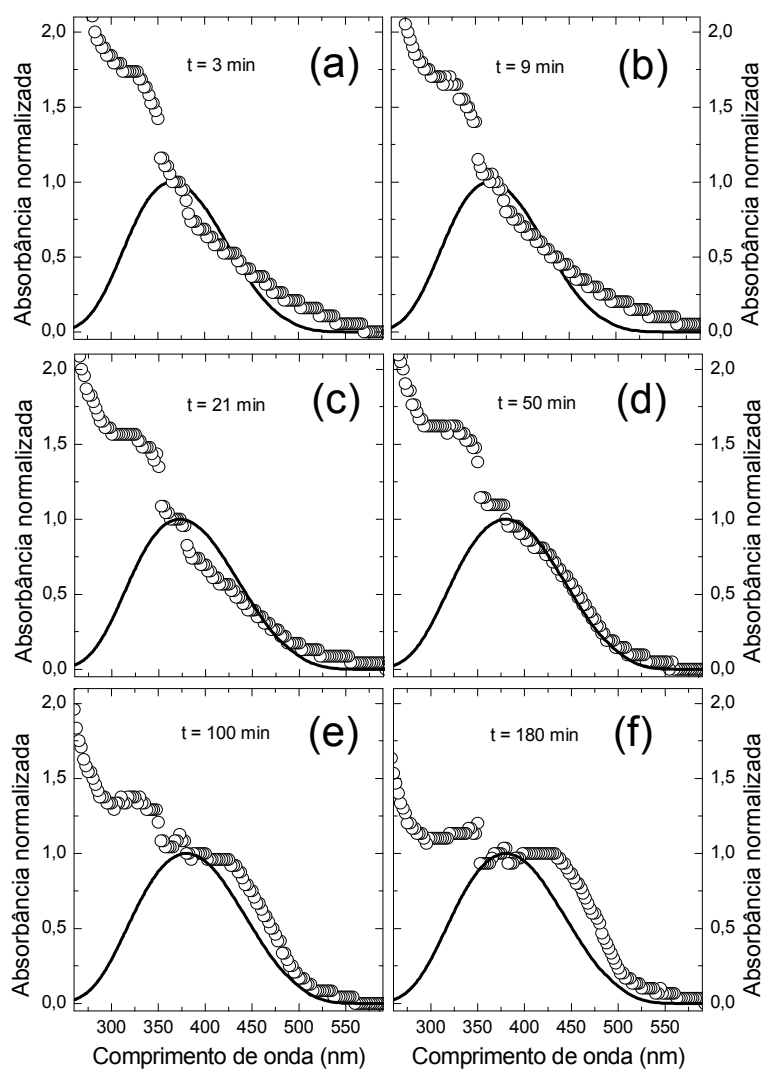


Figura 8.6 Espectros experimental (círculos abertos) e teórico (linha preta) do filme abssc4 da Figura 5.5d para os tempos de conversão de 3 min (a), 9 min (b), 21 min (c), 50 min (d), 100 min (e) e 180 min (f).

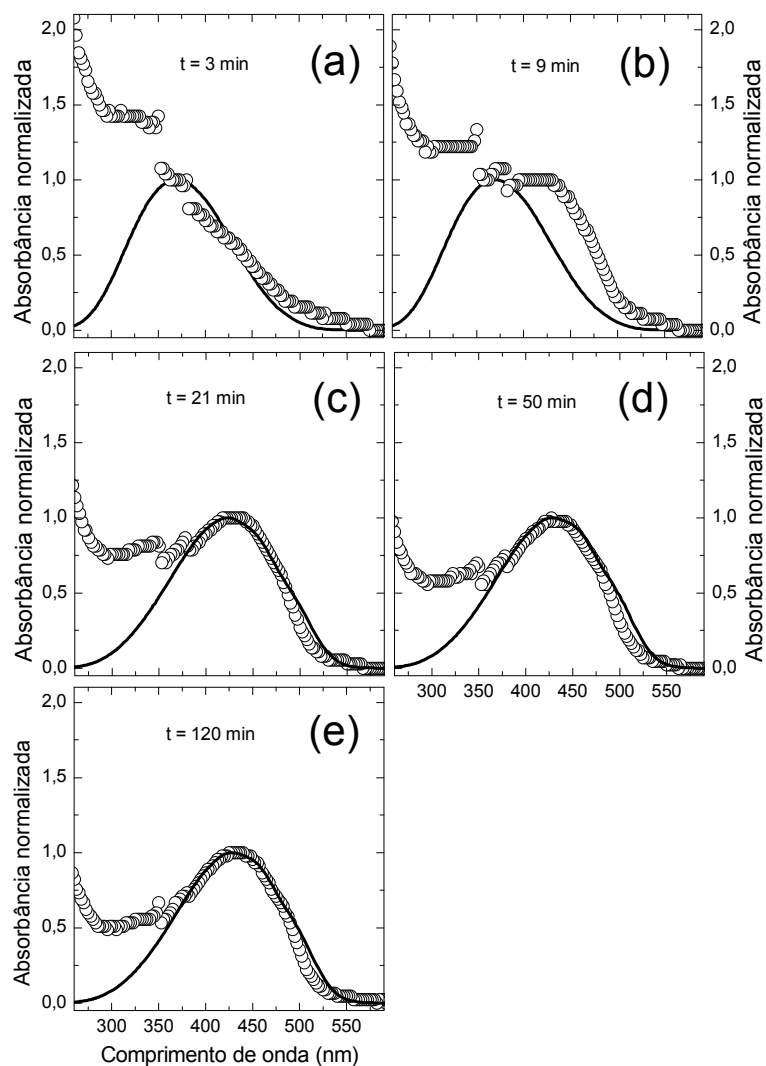


Figura 8.7 Espectros experimental (círculos abertos) e teórico (linha preta) do filme abs5c da Figura 5.5e para os tempos de conversão de 3 min (a), 9 min (b), 21 min (c), 50 min (d) e 120 min (e).

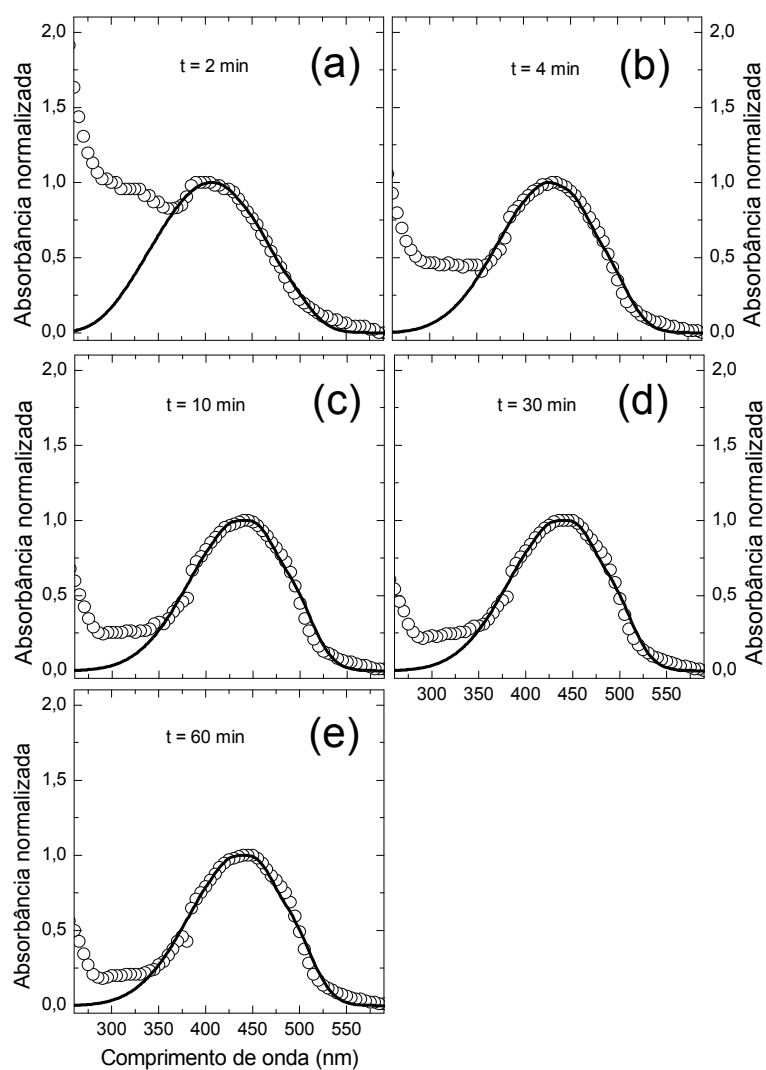


Figura 8.8 Espectros experimental (círculos abertos) e teórico (linha preta) do filme abssc7 da Figura 5.5f para os tempos de conversão de 2 min (a), 4 min (b), 10 min (c), 30 min (d) e 60 min (e).

8.4 Artigo completo publicado em periódico

Chemical Physics 411 (2013) 35–42



ELSEVIER

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Chemical Physics

journal homepage: www.elsevier.com/locate/chemphys



Dependency of non-homogeneity energy dispersion on absorbance line-shape of luminescent polymers

Marcelo Castanheira da Silva^{a,b,*}, H. Santos Silva^b, R.A. Silva^b, Alexandre Marletta^b

^aCentro de Ciências Biológicas e da Natureza, Universidade Federal do Acre, CP 500, 69915-900, Rio Branco, AC, Brazil
^bInstituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, CP 593, 38400-902, Uberlândia, MG, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:
 Received 27 June 2012
 In final form 16 October 2012
 Available online 1 November 2012

Keywords:
 Luminescent polymers
 Absorption line-shape
 Non-homogeneity energy dispersion

ABSTRACT

In this paper, we study the importance of the non-homogeneity energy dispersion on absorption line-shape of luminescent polymers. The optical transition probability was calculated based on the molecular exciton model, Franck-Condon states, Gaussian distribution of non-entangled chains with conjugate degree n , semi-empirical parameterization of energy gap, electric dipole moment, and electron-vibrational mode coupling. Based on the approach of the energy gap functional dependence $1/n$, the inclusion of the non-homogeneity energy dispersion $1/n^2$ is essential to obtain good experimental data agreement, mainly, where the absorption spectra display peaks width of about 65 meV. For unresolved absorption spectra, such as those observed for a large number of conjugated polymers processed via spin-coating technique, for example, the non-homogeneity energy dispersion parameterization is not significant. Results were supported by the application of the model for poly (*p*-phenylene vinylene) films.

© 2012 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

The study of the electronic structure of light emitting polymers is fundamentally important to elucidate the nature and the mechanism of optical transitions. In general, it depends on the processing techniques and chemical synthesis route used to manufacture thin solid-state films [1]. Extrinsic (molecular packing) and intrinsic (structural defects) parameters directly affect the effective conjugation length along the polymer main chain, introducing a homogeneous enlargement in the absorption band $\pi \rightarrow \pi^*$ at visible spectral region. Due to this fact, theoretical simulations based on first-principles methods, for example, are actually difficult to perform for complex and amorphous polymeric systems with a large number of atoms, thus, alternatively, semi-empirical methods have been applied to study the optical absorption and emission spectra for luminescent polymers with good agreement between experimental and theoretical data. One of such approaches, the molecular exciton theory, was first applied on the behavioral study of electronic properties of poly (*p*-phenylene vinylene) (PPV) [2,3]. For soluble PPV derivatives polymers, poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-*p*-phenylenevinylene] (MEH-PPV), for instance, the moieties can exhibit conformational changes during polymer processing due to the random angular distortions between adjacent monomer units, such as *cis* and *trans* bounds [4] and the main con-

sequence of such torsions is the decrease of the conjugation length; making it smaller than the physical length of the polymer chains.

The random conformation of the molecule introduces a random distribution of conjugated segments along the polymeric backbone directly correlated with the broadband of the non-localized $\pi \rightarrow \pi^*$ band. There are basically two kinds of torsions which give rise to conjugated segment distribution: (i) conformational disorder and (ii) abrupt torsions [5]. Moreover, specifically for the PPV polymer, non-intentional oxidation defects are added during the precursor polymers conversion route [4] and other possible extrinsic defects are photo-oxidative reactions. Thus, these disorders and oxidative reactions are responsible for the homogeneous broadening of the energy levels of the $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions. Similarly to the one-dimensional disordered systems, [6] defects randomly break the polymeric conjugation along the backbone and localize the photo-excited carriers in a low number of monomers, i.e., oligomers, since the electronic wave function cannot be extended throughout the polymer chain anymore, thus decreasing the possibility to observe a perfectly conjugation. Abrupt torsions, on the other hand, produce angular torsions ("infinite" energy barriers) between adjacent monomers and substantially decrease the correlation between the electronic states along the polymer chain, and the presence of non-converted PPV monomers brings similar results [7]. Therefore, a conjugated polymer can be represented as a statistic copolymer with a random distribution of non-conjugated and conjugated segments.

The theory developed to calculate the absorption line-shape for macromolecules in a homogeneous solvent media was reported

* Corresponding author at: Centro de Ciências Biológicas e da Natureza, Universidade Federal do Acre, CP 500, 69915-900, Rio Branco, AC, Brazil.

E-mail address: mar_castanheira@yahoo.com.br (M.C. da Silva).

initially by Lin in 1960 [8–10]. In the case of luminescent polymers, the absorption transition ratio probability was calculated by considering the energy gap, the electric dipole moment, and the electron–phonon coupling functional dependency on the conjugation degree n of the conjugated segments. Yu analyzed the absorption spectra of PPV films including the non-homogeneity of the Huang–Rhys factor for different lengths of conjugation; [11] and Chang also studied the vibrational modes of PPV oligomers in different solvents (toluene and chloroform) using the absorption and photoluminescence spectra [12]. Analyzing such data, Chang evidenced that the distortions and displacements of the vibrational modes are important to calculate the experimental spectra. Chang assumed that the polymer MEH-PPV, dissolved in chloroform, could be considered as a Gaussian distribution of short conjugated segments (like oligomers) due to the molecular torsions and abrupt inversions of the main chain in solution [2]. By controlling the PPV thermal conversion process during the chemical synthesis, we confirmed the physical model for a quasi-one-dimensional statistical copolymer (such as potential barriers in quantum wires) modulating the energy gap (band off set) along the polymer main chain [13]. Gierschner et al. did a systematic study of vibronic coupling to electronic transitions at low temperatures and the influence of the environment on the spectral features of *p*-phenylene vinylenes (PPVs) with $n = 1–4$ [14]. Recently, Barford and Trembath studied the thermal disorder effects on exciton properties of conjugated polymers in the scope of single-particle Anderson model [15]. They concluded that the exciton localization determines its effective conjugation degree and displays different dynamic in conjugated polymers. Hoffmann et al. correlated the inhomogeneous line widths of the optical transitions and the energy disorder in π -conjugated oligomers and polymers [16]. The experimental results were compared to the theory developed by Barford and Trembath [15]. Franziska Fennel and Stefan Lochbrunner, which describes exciton diffusion in disordered organic materials including the inhomogeneous broadening due to the energetic disorder on the energy transfer blending polymethyl metacrylate and perylene bisimide dye Perylene Red at high concentration [17]. The introduction of energy inhomogeneous Gaussian width was essential to describe the experimental results. A similar result was obtained in numerical simulation of exciton migration along the one-dimensional lattice performed by Tai-Sang Ahn et al. [18].

In solid state polymer films, the molecular packing should be change the absorbance or luminescence vibronic progression due to the intermolecular interactions, called small aggregates [19,20]. It is common sense that H- or J-aggregates modify the Poisson distribution of the vibronic peaks shifting the spectrum to high or low energy, respectively. In addition, the H-aggregates increase the luminescence quenching probability. However, Spano et al. showed the exact contribution of small aggregates on optical spectrum for luminescent polymers analyzing the ratio between the peak transitions 0–0 and 0–1 [19,20]. The behavior result was corroborated by experimental data of regioregular poly [3-hexylthiophene] polymer where the magnitude of the intermolecular interaction was determined, ~5 and 30 meV [21]. Computational simulation of one-dimensional long-range interactions effects on exciton–vibrational modes coupling, performed by Gierschner et al. [22,23], presented oligomer size and molecular clusters dependence. Additionally, the chemical structure of the polymer monomer is not important for long-range interactions [22,23]. For high disorder polymer system, generally spin-coating films, that type of aggregate effects on optical spectra is somewhat difficult to observe due to the poor-defined line shape, FWHM > 100 meV. In present picture, for complex amorphous polymer films the fundamental interactions analysis, intra- and inter-molecular effects, conjugation degree, exciton migration,

exciton–vibrational modes coupling, for example, is highly dependent on the film processing.

The present paper is a theoretical investigation of absorption line-shape of PPV films produced by spin-coating (SC), layer-by-layer (LbL), and Langmuir–Blodgett (LB) techniques. We assume a Gaussian distribution of non-entangled PPV segments along the main chain (statistical copolymer model) with conjugation degree values between two and fifteen units [13]. The PPV segment conjugation degrees' dependency on electric dipole moment, energy gap, and electron–phonon coupling were considered based on semi-empirical data for PPV oligomers. The functional dependency of the non-homogeneity energy dispersion $1/n^2$ was included in a ratio probability equation and it is discussed in function of the spectral resolution of the absorption line shape for conjugated polymers.

2. Experimental procedure

The PPV precursor polymer, the polyelectrolyte poly (xylyliden tetrahydrothiophenium chloride) (PTHT), was purchased from Aldrich®. PPV films were produced using the following methods: spin-coating (SC-PPV), Layer-by-Layer (LbL-PPV), and Langmuir–Blodgett (LB-PPV) [24–26]. Thin solid-state films produced using these techniques are distinct from the point of morphological, packing and molecular order, which affects the interactions between entangled polymer chains directly.

The SC-PPV film was processed, dripping in excess the solution of poly (xylyliden tetrahydrothiophenium chloride) (PTHT), concentration 4 mg/mL, and sodium salt of the dodecylbenzenesulfonic acid (DBS) at 1:1 mol/mol in a spin-coater with rotation of 1000 rpm for 3 min [25]. The LB-PPV film presents an intrinsic difficulty for the polymer precursor (PTHT), which is hydrophilic and soluble in water. To overcome this difficulty, an alternative route was developed in this work, in which the solution of deposition is added to a counter-ion that gives an amphipathic character to the PTHT. For this, the ion Cl was replaced by a long chain, the ion dodecylbenzenesulfonic (DBS). The solution deposition of LB films were prepared by a composition of PTHT and DBS (1:1 w/w) in 1,2-dichloromethane and ethanol (1:1 v/v) [26]. The Langmuir monolayer on the aqueous subphase (ultrapure water – Milli-Q) was obtained by the dispersion of 800 μ L of the solution deposition. A total of 20 layers were deposited on the solution. After one hour for the solvents evaporation and stabilization of the monolayer, the Langmuir films were transferred to the hydrophilic substrate (quartz and BK7) by a transfer process Z-type preferentially in a ratio of 0.8 and 1.0, at a pressure constant of 25 mN/m, compression speed barriers of 5 mm/min and vertical sink rate from 2 to 4 mm/min. The LbL-PPV films were obtained from hydrophilic substrates of quartz and BK7 [24]. Twenty bilayers of PTHT/DBS were deposited, whose concentrations were 0.06 mg/mL for PTHT and 1 M for DBS. Immersion times in solutions PTHT and DBS were 1 min and 10 s, respectively [24]. Finally, all films (SC-PPV, LB-PPV, and LbL-PPV) were subjected to heat treatment of 110 °C for 2 h under vacuum 10^{-1} mbar.

The option to make the heat treatment of PPV at 110 °C ensures a substantial decrease in the structural defects on the polymeric films. In principle, by increasing the thermal conversion temperature for PPV (>150 °C), the effective conjugation degree rises. However, that procedure intensifies the number of structural defects that can occur along the polymer chain. These defects are responsible for breaking the conjugation and considerably reducing the quantum yield efficiency of conjugated luminescent polymers. For example, structural defects are chemical groups like hydroxyl and carbonyl, as well cis-PPV bonds, and PTHT monomers. In addition, the process of thermal conversion at high temperatures (230 °C) increases the intermolecular interactions owing the PPV glass transition worth about 200 °C. This fact also contributes to

reducing the effective conjugation degree. The energy dispersion of PPV segments along the polymer main chain depends mainly on the PPV processing, deposition techniques (molecular packing) and conversion temperature. For PPV films with less structural defects and homogeneous distribution of PPV conjugated segments, the energy dispersion may be constant.

The UV–Vis absorption spectra in temperatures range from 10 K and 300 K were measured with a spectrometer Hitachi U-2001 coupled to a closed circuit helium cryostat and vacuum of 10^{-3} mbar.

3. Theoretical model

3.1. Electronic-vibrational transition

In the present section, we revise the semi-empirical model to calculate the absorption spectra of luminescent polymers. We initially consider a molecule in dense media and the probability rate of electronic transition calculated by the Fermi's golden rule between the initial av' and final bv'' electronic-vibrational states for monochromatic light with frequency ν . The probability rate $P(av' \rightarrow bv'')$ can be calculated within the electric dipole approximation by Kyring et al. [27]:

$$P(av' \rightarrow bv'') = \frac{2\pi}{3\hbar} \rho(\nu) |(bv'')e\vec{\mu}|(av')|^2 \delta(\nu_{bv'',av'} - \nu) \quad (1)$$

where $\rho(\nu)$ is the radiation density per unit frequency, a and b are the initial and final electronic states, respectively, v' and v'' are the vibrational states, $|(bv'')e\vec{\mu}|(av')|^2$ represents the probability transition via electric dipole, and $\nu_{bv'',av'}$ is the energy difference between initial and final electronic-vibrational states. The corresponding rate for absorption is given by:

$$R(av' \rightarrow bv'') = \frac{4\pi^2\nu}{3\hbar} \rho(\nu) |(bv'')e\vec{\mu}|(av')|^2 \delta(\nu_{bv'',av'} - \nu) \quad (2)$$

The Boltzmann factor must be included for temperature $T > 0$ K to vibrational levels at the classical limit. The absorption is obtained summing over all vibrational states v' and v'' weighted by the Boltzmann factor $P_{av'}$, such as:

$$R(a \rightarrow b) = \frac{4\pi^2\nu}{3\hbar} \rho(\nu) \sum_{v'} P_{av'} |(bv'')e\vec{\mu}|(av')|^2 \delta(\nu_{bv'',av'} - \nu), \quad (3)$$

where [28]

$$P_{av'} = \prod_i 2 \sinh\left(\frac{\hbar\omega_i}{2k_B T}\right) \exp\left[-\left(v'_i + \frac{1}{2}\right) \frac{\hbar\omega_i}{k_B T}\right] \quad (4)$$

k_B is the Boltzmann constant, T is the temperature, $\hbar$ stands up for the reduced Plank constant, and ω_i is the frequency of state i th in the vibrational state v' . Consider the relationship between the density of radiation and intensity of radiation $I(\nu) = a_n c \rho(\nu)$ where c is the speed of light, and a_n is a function of refractive index n (the magnitude a_n is corrected with the speed of light in the medium caused by the heterogeneity of the electric field in the solid). The molecular absorption coefficient $\alpha_{a \rightarrow b}(\nu)$ is the ratio of absorbed light compared to the initial radiation intensity, from Eq. (3), it is calculated as:

$$\alpha_{a \rightarrow b}(\nu) = \frac{4\pi^2\nu}{3\hbar\omega c} \sum_{v'} P_{av'} |(bv'')e\vec{\mu}|(av')|^2 \delta(\nu_{bv'',av'} - \nu). \quad (5)$$

In accordance with the adiabatic approximation, i.e., Born–Oppenheimer approximation, the initial and final states of the system are described by the product of electronic Φ and vibrational Θ wave functions. The expression (5) can be finally rewritten as:

$$\alpha_{a \rightarrow b}(\nu) = \frac{4\pi^2\nu}{3\hbar\omega c} |\vec{\mu}_{ba}|^2 \sum_{v'} P_{av'} |\langle \Theta_{bv''} | \Theta_{av'} \rangle|^2 \delta(\nu_{bv'',av'} - \nu). \quad (6)$$

The Franck–Condon principle is applied and $\vec{\mu}_{ba} = \langle \Phi_b | e\vec{\mu} | \Phi_a \rangle$ is the dipole moment of transition between the ground (a) and excited (b) electronic states. For small nuclear displacements, the wave functions are approximated harmonic:

$$\Theta_{av'} = \prod_i X_{av'_i}(Q_i') \quad \text{and} \quad \Theta_{bv''} = \prod_i X_{bv''_i}(Q_i''), \quad (7)$$

where $X_{av'_i}$ and $X_{bv''_i}$ are harmonic oscillators wave functions and Q_i' and Q_i'' are the normal coordinates for i th vibrational mode [29]. The non-harmonicity of the potential energy surface is then neglected. We still consider the integral form of the delta function, given by Eq. (8) [30]

$$\delta(\nu_{bv'',av'} - \nu) = \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp[it(\omega_{ba} - \omega)] \times \prod_i \exp\left\{it\left[\left(v'_i + \frac{1}{2}\right)\omega_i' - \left(v''_i + \frac{1}{2}\right)\omega_i''\right]\right\}. \quad (8)$$

Finally, the absorbance rate is calculated by substituting (4), (7) and (8) in (6):

$$\alpha_{a \rightarrow b}(\omega) = \frac{2\pi\omega}{3\hbar\omega c} |\vec{\mu}_{ba}|^2 \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp[it(\omega_{ba} - \omega)] \prod_i G_i(t), \quad (9)$$

where

$$G_i(t) = \sum_{v'_i} 2 \sinh\left(\frac{\hbar\omega_i'}{2k_B T}\right) \left| \langle X_{bv''_i} | X_{av'_i} \rangle \right|^2 \times \exp\left\{it\left[\left(v'_i + \frac{1}{2}\right)\omega_i' - \left(v''_i + \frac{1}{2}\right)\omega_i''\right] + \frac{\hbar\omega_i'}{k_B T}\right\}. \quad (10)$$

Using the Mehler formula [29]:

$$\sum_{v'_i} \exp\left[-\left(v'_i + \frac{1}{2}\right)t\right] X_{v'_i}(Q) X_{v'_i}(Q') = \frac{\beta}{\sqrt{2\pi \sinh t}} \exp\left\{-\frac{\beta^2}{4} \left[(Q+Q')^2 \tanh \frac{t}{2} + (Q-Q')^2 \coth \frac{t}{2}\right]\right\}, \quad (11)$$

where $\beta = \sqrt{\omega/\hbar}$ and defining the following quantities $\mu_i' = -it\omega_i'$ and $\mu_i'' = it\omega_i'' + \frac{\hbar\omega_i'}{k_B T}$:

$$\left| \langle X_{bv''_i}(Q_i'') | X_{av'_i}(Q_i') \rangle \right|^2 = \int_{-\infty}^{\infty} d\tilde{Q}_i X_{bv''_i}(\tilde{Q}_i'') X_{av'_i}(\tilde{Q}_i') \times \int_{-\infty}^{\infty} dQ_i X_{bv''_i}^*(Q_i'') X_{av'_i}(Q_i'). \quad (12)$$

The function $G_i(t)$ can be calculated as [31]:

$$G_i(t) = \frac{2\beta_i' \beta_i'' \sinh\left(\frac{\hbar\omega_i'}{2k_B T}\right)}{(\sinh \mu_i' \sinh \mu_i'')^{\frac{1}{2}}} \left(\beta_i'^2 \tanh \frac{\mu_i'}{2} + \beta_i''^2 \tanh \frac{\mu_i''}{2} \right)^{-\frac{1}{2}} \times \exp\left[\frac{-\beta_i'^2 \beta_i''^2 (d_i' - d_i'')^2}{[\beta_i'^2 \coth \frac{\mu_i'}{2} + \beta_i''^2 \coth \frac{\mu_i''}{2}]}\right]. \quad (13)$$

The expression (13) is approximated considering pure displacement for fundamental and excited vibrational states. Changes in the normal coordinates as well as in vibrational frequencies to fundamental and excited states are neglected. Considering $\beta_i' = \beta_i''$ and $d_i' = d_i''$ in the expression (13), one has:

$$G_i(t) = \exp\left\{-S_i[(1+2n_i) - (1+n_i)\exp(i\omega_i' t) - n_i \exp(-i\omega_i' t)]\right\} \quad (14)$$

for i th vibrational mode, where $S_i = \frac{e^2 \Delta \omega_i^2}{2}$ means the Huang-Rhys factor, and $\bar{N}_i = \left[\exp\left(\frac{\hbar \omega_i}{k_B T}\right) - 1 \right]^{-1}$ is the thermal-phonon probability occupation.

Now, considering the thermal disorder and changes on the chemical environment of conjugated polymer segments, the electronic transition $\alpha \rightarrow \beta$ is broadened by a Gaussian distribution on the form [11]:

$$g(\omega_{\alpha\beta}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}d} \exp\left[-\frac{(\omega_{\alpha\beta} - \bar{\omega}_{\alpha\beta})^2}{2d^2}\right], \quad (15)$$

where $\bar{\omega}_{\alpha\beta}$ is the average of transition energy for conjugated segment with conjugation degree n , and the energy dispersion d is considered constant. The absorption coefficient of a single vibrational mode can be determined substituting Eqs. (14) and (15) in Eq. (9):

$$\begin{aligned} \alpha_{\alpha\beta}(\omega) &= \frac{2\pi e^2}{3\hbar c} |\bar{\mu}_{\alpha\beta}|^2 \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp[it(\bar{\omega}_{\alpha\beta} - \omega)] \exp\left(-\frac{d^2 t^2}{2}\right) \\ &\quad \times \exp\left\{-S\left[(1+2\bar{N}) - (1+\bar{N})\exp(i\omega'_i t) - \bar{N}\exp(-i\omega'_i t)\right]\right\}, \end{aligned} \quad (16)$$

where ω'_i is the frequency of the i th vibrational mode (phonon).

In addition, as in the conformational changes on polymer chains due to the random torsions between adjacent monomers or the presence of structural defects (carbonyl, hydroxyl), it can be clearly noticed that these structural defects reduce the conjugation length of the polymer, introducing a non-intentional distribution of smaller conjugated segments along the backbone. Therefore, in the physical model for luminescent polymers, a distribution function $D[n]$ of conjugated segments is introduced, and the absorption coefficient is finally given by Chang et al. [2] and Yu et al. [11]:

$$\alpha(\omega) = \sum_n D[n] \alpha_{\alpha\beta}(n) \quad (17)$$

Considering that the polymer chains have static and dynamic effects, in general, the function $D[n]$ can be approached by a Gaussian function such that:

$$D[n] = \frac{1}{\Delta n \sqrt{\pi}} \exp\left[-\frac{(n - n_c)^2}{\Delta n^2}\right], \quad (18)$$

being n the conjugation degree of the polymer segments, n_c the center of the mass of the curve, and Δn the width of the distribution. The parameter n_c is dependent on the temperature and represents the maximum effective conjugation length of the oligomers at a particular temperature [11]. The n_c decreases at higher temperatures due to the molecular dynamic effects mainly the out-of-plane torsional vibrational modes [11,32].

3.2. Semi-empirical parameters

To solve Eq. (17), it is necessary to know the functional form of energy gap, the electric dipole moment, and the electron-vibrational mode coupling for conjugated polymeric segments. Assuming the similar physical properties of oligomers, and the experimental results in the literature, [2,3,11] we parameterized these functionals as the following equations.

According to Barford [33], the energy gap of a trans-polyacetylene (linear chain) modeled conjugated polymer is similar to Eq. (19) only for short linear chains, while for long linear chains the dependency is of the form $1/n^2$, where n is the number of sites. For this, the Born-Oppenheimer approximation in Many-Body Hamiltonian is applied by fixing the position of the nuclei and despised the electron-electron interactions (Hückel model) [34,35]

$$E_0 = \hbar\omega_{\alpha\beta} = E_1 + \frac{E_2}{n}, \quad (19)$$

where E_1 and E_2 are adjusted parameter for polymer films and n is the conjugation length of the polymer chain. There is a wide

dispersion of these values in the literature [11,36]. In present study, the best adjustment fit values used were $E_1 = 2.18$ eV and $E_2 = 2.00$ eV.

The functional form of $|\bar{\mu}_{\alpha\beta}|^2$, for small values of n , has been calculated considering oligomers model and using the molecular orbital theory such as:

$$|\bar{\mu}_{\alpha\beta}|^2 = \mu_1 + \mu_2 n \quad [\text{debye}^2], \quad (20)$$

where the parameters $\mu_1 = -31.42$ debye² and $\mu_2 = 62.83$ debye² for PPV system [11,37].

The Huang-Rhys parameter S has been calculated with the support of experimental data from oligomers [38]. Shuai demonstrated theoretically the dependency of this factor on the length of the polymer chain [39] and, for PPV and derivatives polymers, the factor follows the empirical function developed by Yu in Eq. (21) [11]

$$S = a \exp\left(-\frac{n^2}{b}\right), \quad (21)$$

where a and b are fitting parameters that depend on the sample; which for PPV films we used $a = 3.2$ and $b = 38$ [11].

Considering the statistical distribution of conjugated segments Eq. (18) for a polymer main chain, the energy gap functional Eq. (19) introduces a non-homogeneous energy dispersion for electronic transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ for different degrees of conjugation n . Considering the functional E_0 Eq. (19) for short oligomers, the non-homogeneous energy dispersion depends on $1/n^2$, according to Hemley [40] and Granville [41]. We consider the Eq. (22) in the energy distribution width by changing d by d_n in Eq. (15). The Eq. (22) presents the correlation between parameters d_1 with the homogeneous line broadening previously considered in Eq. (15), and d_2 is the non-homogeneous broadening due to the energy gap dispersion for different conjugated segment lengths. It is important to emphasize that, in this case, only the homogeneous energy is considered $d_2 = 0$

$$d_n = d_1 + \frac{d_2}{n^2}. \quad (22)$$

The Eq. (22) follows a similar behavior exponential fit obtained by Meier et al. [42] and the procedure utilized by Gierschner et al. [14] containing convolution by a Gaussian distribution owing to inhomogeneous broadening and an exponential distribution caused by a thermal excitation of ring-torsional modes. Note: the inhomogeneous broadening d_n Eq. (22) introduce different contribution for absorbance line shape Eq. (16), i.e., for lower energy range the term $\sim 1/n^2$ (large conjugation degree) and for higher energy range the term $\sim 1/n^4$ (short conjugation degree).

4. Results and discussion

Fig. 1 shows the absorption spectra of SC-PPV, PPV-LB, and LbL-PPV films at 10 K and 300 K. The open circles ($\circ$) and the solid lines (—) are the experimental data and the theoretical fit, respectively (this notation will be adopted throughout this work). It is important to emphasize that the theoretical curves Eq. (17) were obtained using the energy gap functional Eq. (19), Huang-Rhys parameter given by Eq. (21), dipole transition moment Eq. (20), energy dispersion Eq. (22), and the semi-empirical parameters for PPV described above.

As for the fit curves, we considered only the effective energy 1550 cm^{-1} of the C-C stretch vibrational mode (1518, 1543, 1550 and 1584 cm^{-1}) of the aromatic ring since the spectra do not show resolution enough that justifies the inclusion of lower-energy phonons, i.e., C-H plus C-C ring out-of-plane bend (522 and 555 cm^{-1}), C-H ring in-plane-bend (1005, 1135 and 1174 cm^{-1}) [43,44]. The absorbance curves were calculated, considering the conjugation

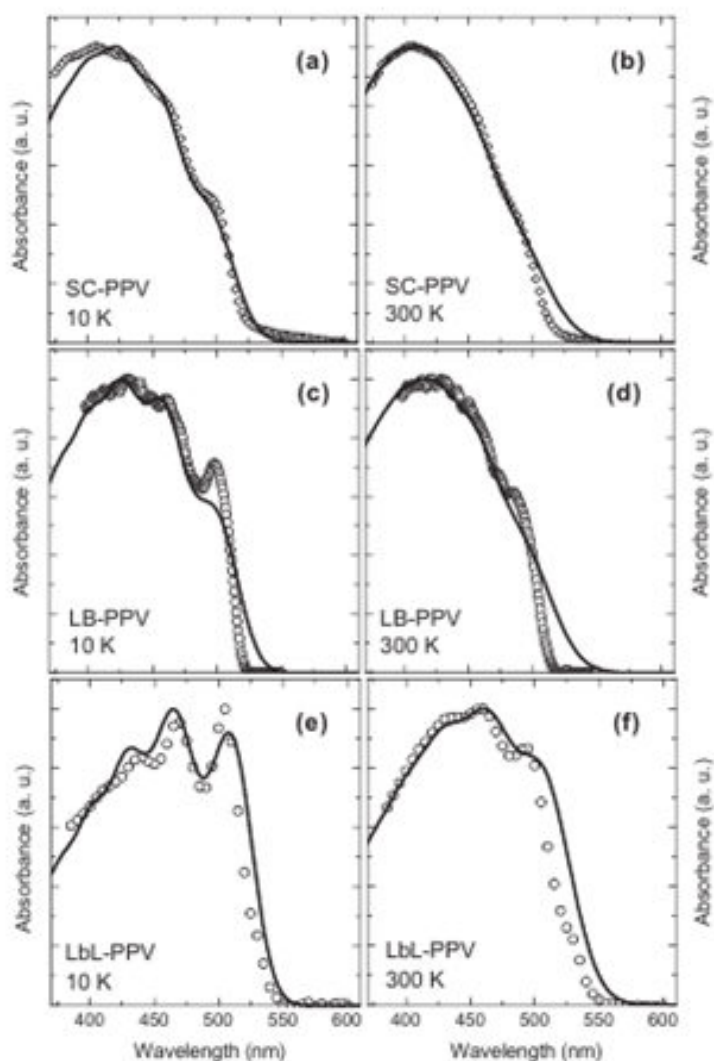


Fig. 1. Absorbance spectra of SC-PPV film at 10 K (a) and 300 K (b), LB-PPV film at 10 K (c) and 300 K (d), and LbL-PPV at 10 K (e) and 300 K (f). The open circles (○) are the experimental data and the continuous line (—) are the theoretical fit (this notation will be adopted throughout the paper work), using Eq. (17).

degree n , which varied from two to fifteen units. With this, the spectral line-shape becomes highly dependent on the film processing technique, the sample temperature and, mainly, on the vibronic coupling. To the processing technique, it can be attributed the packing or entanglement of the polymer chains, diminishing the structural order in the following sequence: LbL-PPV, LB-PPV, and SC-PPV film. The second effect, the sample temperature, broadens the spectra due to the thermal disorder. Both effects decrease substantially the line-shape resolution that needs to be lower than the vibrational mode energy (~ 100 meV) to be well-resolved. The absorbance spectra of LB-PPV and LbL-PPV films show a line-width at the edge of the band (~ 502 nm) of about 65 meV at lower temperature (10 K), Fig. 1(c) and Fig. 1(e) respectively. Due to the thermal disorder caused by the increase in sample temperature (300 K), the spectra line-shape for all films displays a line width enlargement, which is very common in this kind of luminescent compounds.

In order to quantify the experimental data, we calculated the spectral mass center for all absorbance spectra and the results are listed in the Table 1. Results show that the spectral blue-shift during the increase of the sample's temperature, attributed to thermal disorder, is greater for the SC-PPV film, ~ 8 nm. The presence of three well-defined peaks at 440, 470, and 505 nm in the absorption spectrum of the LbL-PPV film at 10 K (Fig. 1(e)) is also verified. These peaks appear also in the LbL-PPV film at 300 K (Fig. 1(f)), blue shifted at 435, 460, and 495 nm, respectively. LB-PPV films show intermediary properties like the ones described above. It is corroborated by Gierschner et al. results, [14,45] the decrease in the thermal activation of torsional modes, in the ground state of PV oligomers, introduce an additional absorption red-shift; the molecules assume a probably planar configuration. The well-resolved peaks only appear at the edge of the band (~ 502 nm) for the films at 10 K, and this finding corroborates with the need of using such different processing techniques when the line-shape

Table 1
Spectral mass center for the PPV films showed in Fig. 1.

Sample	Temperature (K)	Spectral mass center (nm)
SC-PPV	10	437.3
SC-PPV	300	430.9
LB-PPV	10	448.3
LB-PPV	300	445.7
LbL-PPV	10	458.4
LbL-PPV	300	453.2

of these compounds is studied, both for absorbance or luminescence (not shown here).

Fig. 2 shows the temperature (10 K and 300 K) dependency of: (i) the function $D[n]$ – Fig. 2(a), (ii) the parameter n_c – Fig. 2(b), and (iii) the parameter d_1 – Fig. 2(c), in which the parameter d_2 is constant and equal to 4000 cm^{-1} for all samples. The increase of the sample temperature shifts the center n_c of the Gaussian distribution $D[n]$ to smaller values of n , decreasing, effectively, the conjugation degree of PPV segments. According to Yu [11], this is due to the torsion modes outside of the plane for low frequency ($<208\text{ cm}^{-1}$). The behavior result was obtained from *ab initio* simulation of PPV trimers. In addition, such decrease is in agreement with the spectral mass center presented in Table 1, which compares the thermal disorder of the system. It is interesting to emphasize that the center of the distribution $D[n]$ does not change significantly for the LbL-PPV film when compared to the SC-PPV film, considering the sample temperature 10 K or 300 K (see Fig. 2(b)). Also, the width of the distribution Δn does not change significantly when the temperature increases as well. The major difference occurs when the parameter Δn for SC-PPV is compared with the LbL-PPV film. This is mainly due to the weight of the transition electric dipole moment Eq. (20) for PPV segments with higher conjugation degree, $n > 10$, present in LbL-PPV film. Another important observation is the tendency of the homogeneous energy dispersion parameter d_1 Eq. (22), Fig. 2(c) to increase, when the temperature rises from 10 K to 300 K, thus broadening the form of distribution $D[n]$ due to thermal disorder; in which the

parameter is similar for both LB-PPV and LbL-PPV films and lower for the SC-PPV film, where the structural disorder is supposed to be higher.

The LbL-PPV at 10 K (Fig. 1(e)) has a well-defined line-shape of about $\sim 65\text{ meV}$, centered at 505 nm and this energy value is smaller than the vibrational mode energy $\sim 100\text{ meV}$, which plays the condition of resolution. At this point, we utilized the LbL film to study the dependency of the non-homogeneous energy dispersion in conjugated polymers, since the absorbance spectra of MEH-PPV and others PPV derivatives do not have enough line-shape resolution to perform the analysis proposed here. Fig. 3(a) shows the experimental data and the calculated absorbance spectra for LbL-PPV film (10 K) using the parameters $d_2 = 4000$ and 0 cm^{-1} , and keeping the other parameters fixed. It was verified that the homogeneous energy dispersion contributes only to the spectral wavelength (lower energy gap) of large PPV conjugated segments ($\sim 502\text{ nm}$). To confirm this result, we also varied the parameters of n_c , Δn , and d_1 , but none of these cases were satisfactory. Results show that the parameter d_2 does increase, non-homogeneously, the line-width of PPV segments with lower conjugation degree with two poorly defined bands at 405 and 435 nm, see Fig. 3(a). Fig. 3(b) shows the experimental and theoretical absorption spectra of the SC-PPV film at 10 K using $d_1 = 800\text{ cm}^{-1}$ and $d_2 = 0$. The theoretical fit also uses the parameters $d_1 = 650\text{ cm}^{-1}$ and $d_2 = 4000\text{ cm}^{-1}$ presented in the Fig. 1(b). The increase of the parameter d_1 allowed the best fit adjustment of the absorbance data, that is, for broad spectra with low spectral definition, the factor of non-homogeneity energy dispersion cannot be assumed significantly. This corresponds to the case analyzed by Yu [11], Chang [12] and Chang [2].

In order to understand the contribution of each term of d_n in Eq. (22), Fig. 4 shows the absorption spectra of the LbL-PPV film at 10 K considering $\langle d_n \rangle^2 = (2d_1d_2/n^2)$ (black line) and $\langle d_n \rangle^2 = (d_1)^2 + (2d_1d_2/n^2)$ (gray line) (Fig. 4(a)), and $\langle d_n \rangle^2 = (d_1)^2$ (black line) and $\langle d_n \rangle^2 = (d_1)^2 + (d_2/n^2)^2$ (gray line) (Fig. 4(b)). We found that the absorbance line shape (Exp.) is well adjusted at high wavelength (~ 466 and 502 nm) considering the term $\sim 1/n^2$ (long conjugated segments)

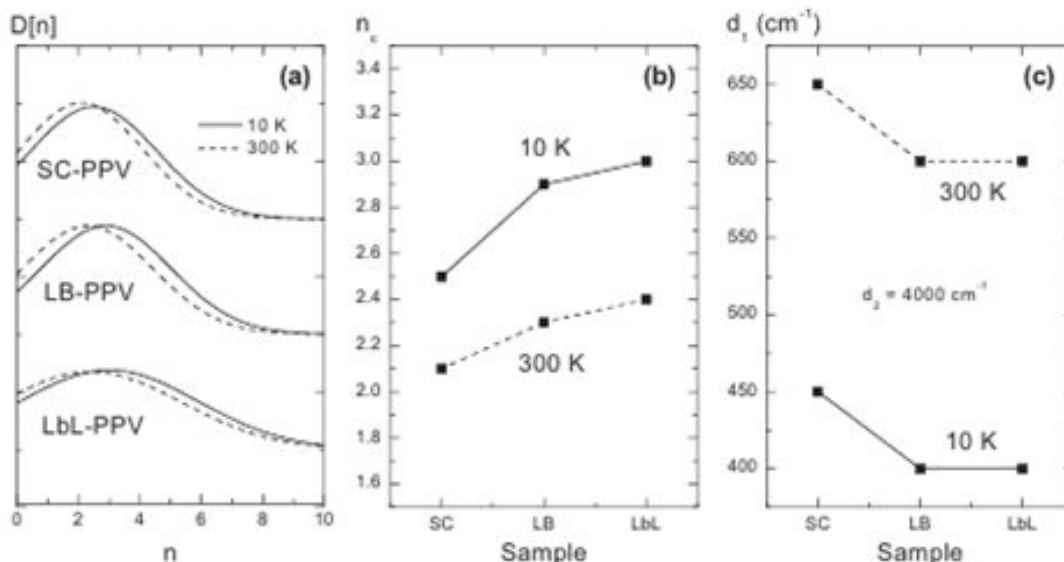


Fig. 2. (a) Distribution function of the conjugated segments $D[n]$, (b) center n_c of the distribution $D[n]$, and (c) parameter d_1 with d_2 fixed and equal to 4000 cm^{-1} . All these figures were plotted as a function of the sample temperature (10 K e 300 K) of the films LbL-PPV, LB-PPV, and SC-PPV. Figures (b) and (c) are only guides for the eyes.

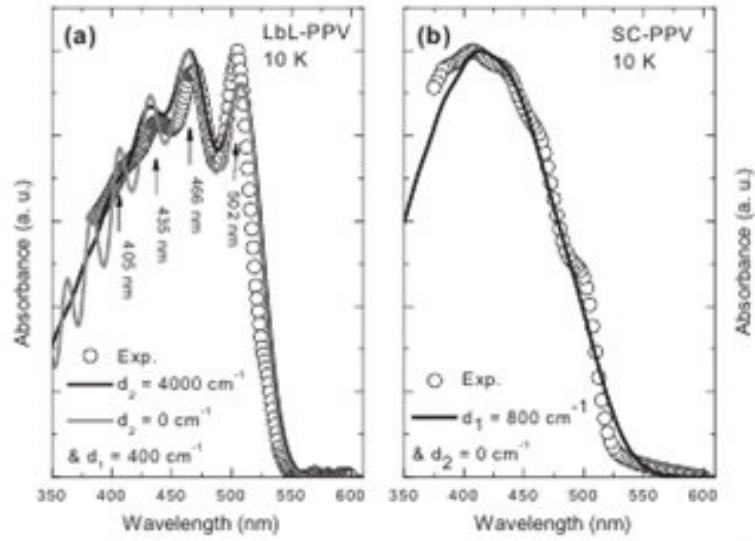


Fig. 3. (a) Absorption spectra of the LbL-PPV film at 10 K. The modeling was performed considering $d_1 = 400 \text{ cm}^{-1}$ and $d_2 = 4000 \text{ cm}^{-1}$ and $d_3 = 0 \text{ cm}^{-1}$. (b) Absorption spectrum of the SC-PPV film at 10 K. In this figure, only the values of d_1 and d_2 of Fig. 1(b), in which $d_1 = 800 \text{ cm}^{-1}$ and $d_2 = 0 \text{ cm}^{-1}$.

and at low wavelength (~ 405 and 435 nm) considering the term $\sim 1/n^4$ (short conjugated segments), see the arrows in Fig. 4(a) and 4(b), respectively. The parameters $d_1 (=650 \text{ cm}^{-1})$ and $d_2 (=4000 \text{ cm}^{-1})$ are equal used in the fitting of Fig. 1(e).

Hoffmann et al. deconvoluted the absorption bands using a Franck-Condon analysis in order to obtain the energetic position for the $S_0 \rightarrow S_1$ 0–0 transition and determine the variance line shape width σ [16]. Studying π -conjugated oligomers ($n \geq 3$), they introduced the uncorrelated variances σ_{tue} (torsional displacement) and σ_{vew} (Van der Waals environment), respectively, intra-chain (torsion-induced) and interchain (polarization-induced)

interactions. Empirically, they found $\sigma_{\text{tue}} \sim (1/n_{\text{eff}})^2$ and σ_{vew} is constant for effective conjugation length n_{eff} . It was considered the model proposed by Barford and Trembath [15]. Our results introduce explicitly the dependence of non-homogeneous energy dispersion due to the Gaussian distribution of conjugated segments along the infinite polymer chain. We clearly obtained the contribution of the inhomogeneous broadening as a functional of the conjugation degree n . The proposal of Eq. (16) is corroborated with the experimental results obtained by Hoffmann et al. for π -conjugated oligomers $\sim 1/n^2$. However, in disordered conjugated polymeric films, the optical absorbance does not present spectral

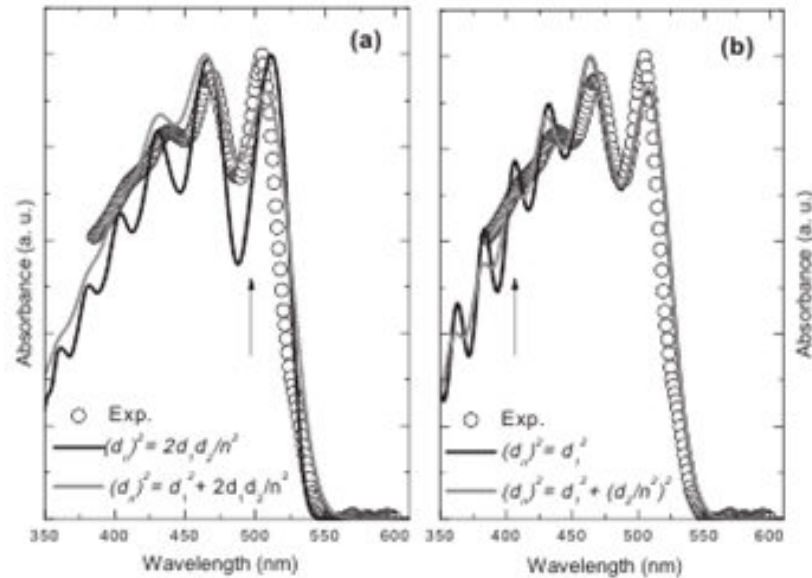


Fig. 4. Absorption spectra of the LbL-PPV film at 10 K (open circles). The fit was done, in Eq. (16), using the (a) $(d_n)^2 = (2d_1d_2/n^2)$ (black line) and $(d_n)^2 = (d_1)^2 + (2d_1d_2/n^2)$ (gray line), and (b) $(d_n)^2 = (d_1)^2$ (black line) and $(d_n)^2 = (d_1)^2 + (d_2/n^2)^2$ (gray line).

resolution (<65 meV) to perform accurate simulation at higher energy (region of lower conjugation degree) and, generally, the homogeneous line width (d_1) is sufficient to simulate the absorbance line-shape, see Fig. 3(b). We can observe in Fig. 4(b), at lower wavelength (~ 425 nm), the presence of poor resolved absorbance band for LbL-PPV film at 10 K. The introduction of the term $\sim 1/n^4$ is necessary to simulate the contribution of shorter conjugated segments ($n < 3$).

5. Conclusion

The study carried out in this paper shows that the PPV films contain significant amounts of segments of small degree conjugation ($n < 6$), in accordance with the data for its derivative MEH-PPV [2]. Analyzing the line-shape of experimental absorption spectra (Fig. 1), we verified that the LbL-PPV films are well-defined, exceeding those produced by the LB technique, and they also present higher values for the spectral mass center, indicating the higher conjugation degree of the polymeric bulk. The modeling of the absorbance spectrum for LbL-PPV films at 10 K confirms that the parameter d_2 , the non-homogeneity energy dispersion, is fundamental to achieve a better theoretical adjustment. The inclusion of this non-homogeneous parameter is needed for spectra whose line shape resolution is at least 65 meV, which is the case of LbL and LB films. The study developed by this approach, which includes the non-homogeneous parameter, agrees better with the experimental data, showing the relevance of the theoretical treatment carried out here.

Acknowledgements

The authors acknowledge the Brazilian agencies FAPEMIG, CAPES, CNPq, INCT/INEO, and FUNTAC for their financial support.

References

- [1] T.Q. Nguyen, L.B. Martini, J. Liu, B.J. Schwartz, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 237.
- [2] R. Chang, J.H. Hsu, W.S. Fann, K.K. Liang, C.H. Chang, M. Hayashi, J. Yu, S.H. Lin, E.C. Chang, K.R. Chuang, S.A. Chen, *Chem. Phys. Lett.* 317 (2000) 142.
- [3] J. Yu, J.H. Hsu, K.R. Chuang, C.I. Chao, S.A. Chen, F.J. Kao, W.S. Fann, S.H. Lin, *Synth. Met.* 74 (1995) 7.
- [4] S. Son, A. Dodabalapur, A.J. Lovinger, M.E. Galvin, *Science* 269 (1995) 376.
- [5] G. Rossi, R.R. Chance, R. Silbey, *J. Chem. Phys.* 90 (1989).
- [6] P.W. Anderson, *Phys. Rev.* 109 (1958) 1492.
- [7] M. Yan, L.J. Rothberg, F. Papadimitrakopoulos, M.E. Galvin, T.M. Miller, *Phys. Rev. Lett.* 72 (1994) 1104.
- [8] S. Lin, *Theor. Chem. Acc.* 10 (1988) 301.
- [9] S. Lin, *J. Chem. Phys.* 59 (1973) 4458.
- [10] S. Lin, *J. Chem. Phys.* 90 (1989) 7103.
- [11] J. Yu, M. Hayashi, S.H. Lin, K.K. Liang, J.H. Hsu, W.S. Fann, C.-I. Chao, K.-R. Chuang, S.-A. Chen, *Synth. Met.* 82 (1996) 159.
- [12] C.H. Chang, J.C. Chang, R. Chang, J.H. Hsu, W.S. Fann, M. Hayashi, J. Yu, J.C. Jiang, S.H. Lin, Y.Z. Lee, K.R. Chuang, S.A. Chen, *Synth. Met.* 106 (1999) 139.
- [13] A. Marletta, R.A. Silva, P.A. Ribeiro, M. Raposo, D. Gonçalves, *J. Non-Cryst. Solids* 354 (2008) 4856.
- [14] J. Gierschner, H.-G. Mack, L. Luer, D. Oelkrug, *J. Chem. Phys.* 116 (2002) 8506.
- [15] W. Barford, D. Tremblay, *Phys. Rev. B* 80 (2009) 165418.
- [16] S.T. Hoffmann, H. Bässler, A. Köhler, *J. Phys. Chem. B* 114 (2010) 17037.
- [17] F. Fennel, S. Lochbrunner, *Phys. Rev. B* 85 (2012) 094203.
- [18] T.-S. Ahn, N. Wright, C.J. Bardeen, *Chem. Phys. Lett.* 446 (2007) 43.
- [19] F.C. Spano, *Chem. Phys.* 325 (2006) 22.
- [20] F.C. Spano, *Acc. Chem. Res.* 43 (2009) 429.
- [21] J. Clark, C. Silva, R.H. Friend, F.C. Spano, *Phys. Rev. Lett.* 98 (2007) 206406.
- [22] J. Cornil, D.A. dos Santos, X. Crispin, R. Silbey, J.L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 1289.
- [23] J. Gierschner, Y.-S. Huang, B.V. Averbeke, J. Cornil, R.H. Friend, D. Beljonne, *J. Chem. Phys.* 130 (2009) 044105.
- [24] A. Marletta, F.A. Castro, C.A.M. Boegas, O.N. Oliveira, R.M. Faria, F.E.G. Guimarães, *Macromolecules* 35 (2002) 9105.
- [25] A. Marletta, D. Gonçalves, O.N. Oliveira, R.M. Faria, F.E.G. Guimarães, *Adv. Mater.* 12 (2000) 69.
- [26] A. Marletta, D. Gonçalves, O.N. Oliveira, R.M. Faria, F.E.G. Guimarães, *Macromolecules* 33 (2000) 5886.
- [27] H. Eyring, Walter, G. Kimball, *Quantum Chem.*, John-Wiley, New York, 1944.
- [28] T. Hill, *An Introduction to Statistical Thermodynamics*, Addison-Wesley, 1960.
- [29] J.J. Markham, *Rev. Mod. Phys.* 31 (1959) 956.
- [30] G.B. Arfken, H. Weber, *Mathematical Methods for Physicists*, Elsevier, San Diego, 2005.
- [31] S.H. Lin, *J. Chem. Phys.* 44 (1966).
- [32] R.A. Silva, L.A. Cury, P.S.S. Guimarães, A. Marletta, F. Severin-Spirau, M. Bouachrine, J.J.E. Morrau, J.P. Lère-Porte, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 48 (2010) 964.
- [33] W. Barford, R.J. Bursill, R.W. Smith, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 115205.
- [34] E. Hückel, *Z. Phys. A: Hadrons Nucl.* 70 (1931) 204.
- [35] H.S. Silva, S.L. Nogueira, J.E. Manzoli, N.M. Barbosa Neto, A. Marletta, F. Severin-Spirau, J.P. Lère-Porte, S. Lois, R.A. Silva, *J. Phys. Chem. A* 115 (2011) 8288.
- [36] A.R. Brown, K. Pichler, N.C. Greenham, D.D.C. Bradley, R.H. Friend, A.B. Holmes, *Chem. Phys. Lett.* 230 (1995) 61.
- [37] H.A. Mizes, E.M. Connell, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 256 (1994) 519.
- [38] T.W. Hagler, K. Pakbaz, K.F. Voss, A.J. Heeger, *Phys. Rev. B* 44 (1991) 8652.
- [39] Z. Shuai, J.L. Brédas, W.P. Su, *Chem. Phys. Lett.* 228 (1994) 301.
- [40] R. Hemley, B.E. Köhler, *Biophys. J.* 20 (1977) 377.
- [41] M.F. Granville, B.E. Köhler, J.B. Snow, *J. Chem. Phys.* 75 (1981) 3765.
- [42] H. Meier, U. Stalmach, H. Kölsch, *Acta Polym.* 48 (1997) 379.
- [43] S. Lefrant, E. Perrin, J.P. Buisson, H. Eckhardt, C.C. Han, *Synth. Met.* 29 (1989) 91.
- [44] D. Raković, R. Kostić, L.A. Gruber, I.E. Davidova, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 10744.
- [45] J. Gierschner, J. Cornil, H.J. Egelhaaf, *Adv. Mater.* 19 (2007) 173.