



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

RICARDO VIGNOTO FERNANDES

**ESTUDO DOS EFEITOS DE IRRADIAÇÃO LASER EM
FILMES DE PPV SINTETIZADOS COM CORANTES**

Londrina
2014

RICARDO VIGNOTO FERNANDES

**ESTUDO DOS EFEITOS DE IRRADIAÇÃO LASER EM
FILMES DE PPV SINTETIZADOS COM CORANTES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Edson Laureto.

Londrina
2014

**Catálogo elaborado pela Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central da
Universidade Estadual de Londrina**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

F363e Fernandes, Ricardo Vignoto.
Estudo dos efeitos de irradiação laser em filmes de PPV sintetizados com corantes
/ Ricardo Vignoto Fernandes. – Londrina, 2014.
65 f. : il.

Orientador: Edson Laureto.
Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Centro
de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2014.
Inclui bibliografia.

1. Física da matéria condensada – Teses. 2. Polímeros – Propriedades óticas –
Teses. 3. Polímeros condutores – Teses. 4. Filmes finos – Propriedades óticas – Teses.
5. Isomerização – Teses. 6. Fotoluminescência – Teses. I. Laureto, Edson. II.
Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-
Graduação em Física. III. Título.

CDU 539.2

RICARDO VIGNOTO FERNANDES

**ESTUDO DOS EFEITOS DE IRRADIAÇÃO LASER EM FILMES DE
PPV SINTETIZADOS COM CORANTES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Edson Laureto
UEL – Londrina – PR

Prof. Dr. Henrique de Santana
UEL – Londrina – PR

Prof. Dr. Luiz Carlos Poças
UTFPR – Londrina – PR

Londrina, 18 de março de 2014

AGRADECIMENTOS

Agradeço acima de tudo e de todos aos meus pais, senhora Vera Lúcia Vignoto Fernandes e senhor João Fernandes Filho, pelo processo educativo que eles me proporcionaram e que tornou possível a realização do sonho de ser portador de um diploma e o título de mestre. Também pelo apoio financeiro que foi crucial para a realização deste sonho.

Agradeço aos amigos de república que contribuíram muito para meus estudos: Eduardo, Guilherme, Wellington, Fernando e o quinto elemento; Adriano.

Ao Eduardo, que além de integrar a república, é meu irmão ao qual tenho um grande afeto e carinho, agradeço por sempre contribuir nos momentos de angústias e por sempre conseguir que eu reflita melhor sobre diversos assuntos inclusive minha carreira profissional.

Agradeço ao meu orientador Edson Laureto, por contribuir muito para minha formação e por ter sido um grande amigo e conselheiro quando houve a necessidade. Nos momentos de indecisões sempre busquei dialogar expondo meus pensamentos e recebendo conselhos fundamentais, obrigado Laureto.

Aos companheiros de Laboratório Marco, Luana, Helder, Neusmar, Ana, Marcella, Wesley, Victor, Dionicio e Flávio.

À minha família que sempre me deu apoio em todo o período de meus estudos, sem esquecer de citar o nome de minha avó Ana Maria Zeffiro, uma pessoa fundamental não apenas pelo meu estudo, mas sim para minha vida.

Aos meus professores e a todos os professores, funcionários e alunos do Departamento de Física, agradeço pela contribuição ressaltando que todos, de maneira direta ou indireta, também ajudaram na realização deste sonho.

Agradeço a minha companheira e inspiradora Mariana Brandino, pelo apoio, compreensão, companherismo, carinho e agradeço a toda sua família.

Por fim, agradeço a todos que torceram por mim.

E agradeço a Deus por sempre estar ao meu lado todos os dias de minha existência.

“Procure ser um homem de valor, em vez de ser um homem de sucesso”

Albert Einstein

FERNANDES, Ricardo. Vignoto. **Estudo dos efeitos da irradiação laser em filmes de PPV sintetizados com corantes**. 2014. 65f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2014.

RESUMO

Polímeros semicondutores encontram atualmente diversas aplicações em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos, como transistores, diodos emissores de luz e células solares fotovoltaicas. Desses materiais, um dos mais estudados é o poli (p-fenileno vinileno) (PPV), cujas propriedades de absorção e emissão de luz são muito interessantes para os dispositivos supracitados. Uma das maneiras de processar esse polímero na forma de filme fino é através da deposição e subsequente conversão do polímero precursor solúvel através de um tratamento térmico. Com a introdução, na solução do precursor, de compostos contendo o grupo sulfonato RSO_3^- em sua estrutura molecular, a conversão do PPV pode ser feita em temperaturas e intervalos de tempo sensivelmente menores, o que é muito interessante para a utilização deste material como camada ativa nos dispositivos. Além disso, o emprego de compostos contendo tanto o grupo sulfonato RSO_3^- quanto agrupamentos azo (mais especificamente, os azocorantes) na produção do PPV levou à observação de um efeito surpreendente nas propriedades de emissão do filme: a fotoluminescência (PL) apresentou uma forte intensificação (mais de dez vezes, em alguns casos) quando o filme foi irradiado com a luz linearmente polarizada fornecida por um laser. Este trabalho foi desenvolvido com o intuito de investigar esse efeito, e desvendar as suas causas. Pelos resultados obtidos, através da análise de espectros de absorbância polarizada e de PL em função do tempo de foto-irradiação, pode-se concluir que a intensificação da emissão dos filmes de PPV está relacionada principalmente com o processo de isomerização do grupo azo na molécula do corante. Esse processo, ativado pela incidência de luz linearmente polarizada, leva a uma orientação dos momentos de dipolo da molécula do azocorante, a qual diminui a quantidade de luz absorvida pela mesma. Como essas moléculas estão embebidas na matriz polimérica de PPV, esse efeito conduz ao aumento da emissão do polímero.

Palavras-chave: Azocorantes. PPV. Fotoluminescência. Isomerização.

FERNANDES, Ricardo. Vignoto. **Study of the effects of laser irradiation on PPV films synthesized dyes**. 2014. 65f. Master Thesis (Graduate in Physics) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2014.

ABSTRACT

Semiconducting polymers are used in several applications in electronic and optoelectronic devices currently, such as transistors, light emitting diodes and photovoltaic solar cells. Of these materials, one of the most studied is poly (p-phenylene vinylene) (PPV) which properties of absorption and emission of light are very interesting for these devices. One method to handle this polymer in the form of thin film is through deposition and subsequent conversion of the soluble precursor polymer by a thermal treatment. With the introduction of SO^3 group terminated compounds into the solution of the precursor, conversion to PPV can be done at considerably smaller temperatures and time intervals, which is very interesting to use this material as active layer in devices. Furthermore, the use of compounds containing both SO^3 radical groups as azo (more specifically azo dyes) for the production of PPV resulted in a dramatic effect on the emission properties of the film: the photoluminescence (PL) showed a strong enhancement (more than ten times in some cases) when the film was irradiated with linearly polarized light provided by a laser. This work was developed in order to investigate this effect and to determine its causes. By analyzing the polarized absorbance and PL spectra as a function of the photo-irradiation time, it can be concluded that the increased emission of PPV films is mainly related to the process of isomerization of the azo group in the molecule of the dye. This process, which is enabled by the incidence of linearly polarized light, leads to an orientation of the dipole moments of the azo dye molecule which decreases the amount of light absorbed by it. Because these molecules are embedded in PPV polymeric matrix, this effect leads to increased emission of the polymer.

Keywords: Azo dyes. PPV. Photoluminescence. Isomerization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Nome e estrutura moléculas de alguns polímeros conjugados	17
Figura 2 – Estrutura molecular do PPV	17
Figura 3 – Rotas para produção do PPV a partir do polímero precursor, PTHT. Nota-se que, com a introdução do grupo RSO ₃ ⁻ na estrutura do polímero (passo (ii)), a temperatura e o intervalo de tempo requeridos para a conversão térmica (passo (iii)) são sensivelmente reduzidos em comparação com o processo tradicional (passo (i)).....	19
Figura 4 – Estrutura química da crisoidina	20
Figura 5 – Espectros de Absorbância de alguns azocorantes; (1) Azobenzeno, (2) Aminoazobenzeno e (3) Pseudo-estilbenzeno[34]	21
Figura 6 – Molécula de azobenzeno na configuração trans e cis[35].....	21
Figura 7 – As duas maneiras de passar da configuração trans para cis[36]	22
Figura 8 – Estrutura química de (a) Orange II, (b) Nitrazine Yellow e (c) Indigo Carmine	28
Figura 9 – Estrutura química de (a) PTHT e (b) PDAC	29
Figura 10 – Técnica de casting	30
Figura 11 – Foto da Máquina eletrônica utilizada para fabricação de filmes automontados	31
Figura 12 – Rota convencional (i) e alternativa (ii e iii) para a produção do filme de PPV[6]	32
Figura 13 – Montagem experimental (a) absorção, (b) absorção polarizada	33
Figura 14 – Montagem experimental da fotoluminescência	34
Figura 15 – Absorbâncias dos filmes finos de PPV, a partir de diferentes corantes	35
Figura 16 – Espectros normalizados de absorbância e de PL dos filmes PPV/Indigo, PPV/Nitrazine e PPV/Orange 2. As medidas de PL foram feitas com as amostras em vácuo (aprox. 10 ⁻⁵ Torr).....	37
Figura 17 – Espectros de irradiação de PPV/Corantes	39

Figura 18 – Evolução do espectro de PL com a irradiação laser, sobre filme de PPV/Congo Red[10].....	40
Figura 19 – Intensidade de PL integrada em função do tempo da Figura 17.....	41
Figura 20 – Espectros de PPV/Corantes normalizados antes e depois de 60min da foto-irradiação.....	42
Figura 21 – O gráfico em (a) diz respeito ao efeito da irradiação no dia da produção da amostra, enquanto que o em (b) é da irradiação uma semana de depois da primeira medida	44
Figura 22 – Intensidade integrada da PL em função do tempo de irradiação da Figura 21	45
Figura 23 – (a) Espectros característicos do PPV (absorbância e PL)[47]; (b) Diagrama mostrando as transições entre níveis vibrônicos dos estados excitado e fundamental do polímero	47
Figura 24 – Ilustração da realização da irradiação e absorbância polarizada.....	51
Figura 25 – Representação dos momentos de transição das moléculas de corantes após a preparação das amostras: (a) PDAC/azo corante e (b) PDAC/corante	51
Figura 26 – Representação dos momentos de transição das moléculas de corantes depois da irradiação com Laser girado de 90° das amostras: (a) PDAC/azo corante e (b) PDAC/corante	52
Figura 27 – Absorbância polarizada dos filmes (a) PDAC/Orange2 e (b) PDAC/Índigo	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Relação e características dos compostos utilizados	27
Tabela 2 – Matriz polimérica, corantes e técnica de deposição das amostras produzidas para esse trabalho	28
Tabela 3 – Intensidade integrada dos espectros da Figura 27.....	54

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CR	Congo Red
DBS	Dodecilbenzenosulfônico
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> (Orbital molecular mais alto ocupado)
LASER	<i>Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation</i> (Amplificação da luz por emissão estimulada de radiação)
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> (Orbital molecular mais baixo não ocupado)
MEH-PPV	Poli(p-fenileno-venileno) substituído
OFET	<i>Organic Field-Effect Transistor</i> (Transistor por efeito de campo orgânico)
OLED	<i>Organic Light-Emitting Diode</i> (Diodo emissor de luz orgânico)
OPV	<i>Organic Photovoltaic</i> (Célula Fotovoltaica orgânica)
PDAC	Poli(cloreto de polidialildimetilamônio)
P3AT	Poli(alquil tiofeno)
PL	<i>Photoluminescence</i> (Fotoluminescência)
PPV	Poli(p-fenileno-venileno)
PTHT	Poli (cloreto de tetrahidrotiofeno de xililideno)
π	Ligação do tipo PI
S ₁	Estado eletrônico fundamental (Molecular)
S ₂	Primeiro estado eletrônico excitado (Molecular)
σ	Ligação do tipo sigma
UV-Vis	Ultravioleta-Visível

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	15
2.1	OBJETIVO GERAL	15
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
3.1	POLÍMEROS CONJUGADOS	16
3.2	CORANTES E AZOCORANTES	19
3.3	FOTOISOMERIZAÇÃO DOS AZOCORANTES	21
3.4	DESCRIÇÃO MATEMÁTICA DA ABSORÇÃO	23
4	MATERIAIS E MÉTODOS	27
4.1	MATERIAIS	27
4.2	MÉTODOS	28
4.2.1	Procedimentos para Produção dos Filmes	28
4.2.2	Limpeza e Hidrofilização dos Substratos	29
4.2.3	Métodos de Deposições	29
4.2.3.1	Casting	29
4.2.3.2	Automontagem	30
4.2.4	Conversão Térmica	31
4.2.5	Técnicas Experimentais	32
4.2.5.1	Absorbância	33
4.2.5.2	Absorbância polarizada	33
4.2.5.3	Fotoluminescência (PL)	34
5	RESULTADOS	35
6	DISCUSSÕES	46

7	CONCLUSÃO	55
	REFERÊNCIAS.....	57
	ANEXO	62
	ANEXO A – Artigos Publicados no Período de Realização do Mestrado	63
	ANEXO B – Trabalhos Publicados em Anais de Eventos.....	65

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas o emprego de compostos orgânicos em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos alavancou as pesquisas na ciência destes materiais. Isso se deveu a alguns fatores muito importantes e de grande potencial comercial como, por exemplo, baixo custo de produção, facilidade de processamento e, possibilidade de construção do dispositivo sobre substratos flexíveis. Os estudos de materiais orgânicos são muito abrangentes e envolvem desde o uso de proteínas em indústrias farmacêuticas até o desenvolvimento de novos materiais utilizados em dispositivos optoeletrônicos e eletrônicos tais como diodos emissores de luz orgânicos (OLEDs), células fotovoltaicas (OPV), transistores (OFET), entre outros^[1-4]. Por exemplo, na área ecológica^[1], a utilização de polímeros biodegradáveis em materiais domésticos acarreta em diminuição de impactos ambientais^[2-3].

O grupo de Óptica e Optoeletrônica da Universidade Estadual de Londrina vem trabalhando intensivamente com materiais orgânicos nos últimos anos, com enfoque na investigação de propriedades ópticas de polímeros conjugados das famílias do poli (p-fenileno vinileno) (PPV) e dos poli alquil-tiofenos (P3ATs)^[4-9]. No trabalho da referência [10], Laureto e colaboradores realizaram um estudo sobre as propriedades ópticas de filmes de PPV/Congo Red produzidos pela técnica de automontagem, seguindo o método proposto por Marletta e colaboradores^[11]. Ao analisarem este material, alguns efeitos muito significativos foram observados, em especial uma intensificação substancial da emissão do PPV decorrente da foto irradiação da amostra com luz polarizada. Os autores buscaram explicar esse aumento correlacionando os fenômenos decorrentes da interação das moléculas de Congo Red incorporados nas cadeias de PPV com a excitação por luz polarizada. Os resultados indicaram um processo de degradação das moléculas de Congo Red devido à foto irradiação, o que gerou um clareamento (“*photobleaching*”) da porção do filme submetida à incidência do feixe de laser. As mudanças espectrais observadas na PL foram correlacionadas com os efeitos combinados de degradação e transferência de energia entre os segmentos conjugados do PPV e as moléculas do Congo Red. No entanto, também foi considerado que o grupo azo da molécula Congo Red contribuía com esse incremento ao sofrer o processo de isomerização com a incidência de luz polarizada^[12]. Após os ciclos de isomerização trans-cis-trans,

uma população de azocorantes alinham-se perpendicularmente à direção de polarização da excitação^[13]. Nesta orientação, observou-se uma absorbância mais intensa do filme de PPV com relação à absorbância na orientação de polarização da fonte de foto-irradiação. Assim, foi associada uma dependência da absorção do PPV com a direção de polarização da luz na região do “*photobleaching*”, com as cadeias de PPV possivelmente sendo “arrastadas” devido ao movimento dos grupos azo da molécula de Congo Red com a isomerização, levando a um alinhamento preferencial das cadeias de PPV ao longo da orientação dos azocorantes.

Essa dissertação se baseia em buscar um melhor entendimento dos efeitos da irradiação laser sobre filmes de PPV produzidos com o auxílio de corantes, estendendo a investigação realizada no trabalho da referência 10. Será analisada a influência da incorporação de corantes na produção de filmes finos de PPV pela técnica de automontagem, utilizando neste processo outros compostos diferentes do Congo Red. Serão analisados filmes com corantes contendo ou não agrupamentos azo em sua estrutura molecular, submetidos ao processo de foto-irradiação com luz polarizada. Também será investigado o comportamento desses corantes, mediante a irradiação laser, em uma matriz polimérica opticamente inerte na região do visível, buscando complementar os resultados experimentais obtidos para os filmes de PPV, visando uma melhor compreensão dos fenômenos observados.

Este trabalho está estruturado da seguinte forma: depois de elencados o objetivo geral e os objetivos específicos, no Capítulo 3 será discutida a fundamentação teórica necessária para a análise dos resultados, os quais, depois da apresentação feita no Capítulo 4 sobre os materiais e métodos usados no trabalho, estão contidos no Capítulo 5. A discussão destes resultados é feita no Capítulo 6. As conclusões oriundas desta discussão finalizam a presente dissertação. Como anexo, são apresentadas as publicações e demais atividades científicas realizadas ao longo do desenvolvimento do Mestrado.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Investigar os efeitos da irradiação laser sobre filmes finos de PPV.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Compreender o mecanismo físico que gera o aumento de intensidade de PL em filmes finos de PPV irradiados com luz polarizada;
- Verificar se o aumento de intensidade de PL está relacionado com a presença de moléculas contendo grupos azo na matriz polimérica do PPV;
- Averiguar a possibilidade de o fenômeno de intensificação da PL com a irradiação laser ser um processo reversível;
- Estudar os efeitos da foto-isomerização de azocorantes dispersos em uma matriz polimérica opticamente inerte.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo serão apresentados os fundamentos teóricos que servirão de base para as análises e discussões realizadas ao longo deste trabalho. Dar-se-á uma visão geral dos aspectos físicos e químicos dos polímeros conjugados, assim como as propriedades fundamentais de corantes contendo grupos azo em sua estrutura molecular; compostos conhecidos como azocorantes que apresentam o fenômeno de isomerização provocado por absorção de luz.

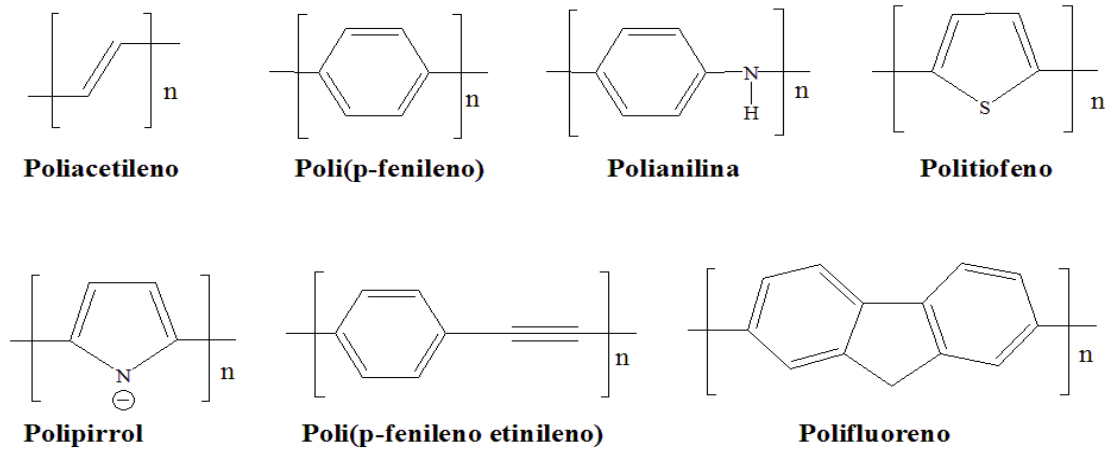
3.1 POLÍMEROS CONJUGADOS

A palavra polímero vem da junção do prefixo poli, referindo-se a muitos, e mero, que significa uma unidade que se repete; assim, polímeros são macromoléculas cujas unidades monoméricas são unidas por ligações covalentes. A ligação covalente é a ligação química em que átomos diferentes compartilham o mesmo elétron^[14]. Os polímeros são divididos em três grandes classes^[15]: homopolímero (há apenas repetição de um único tipo de mero)^[16], copolímero^[17] (há ao menos dois meros diferentes se ligando alternadamente) e blenda (uma mistura de pelo menos dois homopolímeros sem que haja interação entre eles)^[18].

Os polímeros conjugados possuem a característica de serem formados por alternância entre ligações simples (sigma) e duplas (uma sigma e outra pi) entre as cadeias de carbono. Devido a essa característica, eles estão sendo muito utilizados em eletrônica orgânica, por terem características de semicondutores (banda de valência toda preenchida e um “*gap*” intermediário). Os polímeros conjugados têm “*gap*” (diferença de energia entre o nível HOMO e o nível LUMO) na mesma faixa de energia que materiais inorgânicos considerados semicondutores. O nível HOMO representa o último nível ocupado do estado fundamental e o nível LUMO representa o primeiro nível desocupado do estado excitado.

Na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** são mostrados alguns dos polímeros conjugados mais populares.

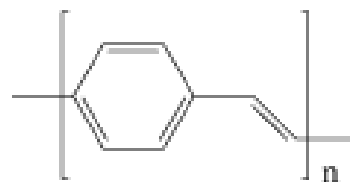
Figura 1 – Nome e estrutura das moléculas de alguns polímeros conjugados.



Os polímeros conjugados possuem orbitais moleculares pi e são chamados de sistemas π -conjugados. Nos sistemas π -conjugados, os elétrons dos orbitais moleculares pi comportam-se de um modo diferenciado, sendo fracamente ligados e podendo se mover ao longo do segmento conjugado da molécula – ao invés de serem fixos numa região particular do mesmo, como são os elétrons dos orbitais moleculares sigma^[19].

Neste trabalho será particularmente estudado o polímero conjugado PPV, em termos de suas propriedades ópticas. O PPV foi sintetizado primeiramente por Bradley em 1987^[20] e, devido às suas propriedades de absorção e de emissão de luz, foi amplamente estudado para aplicações tecnológicas em dispositivos eletroluminescentes orgânicos^[21-24]. A sua estrutura química é mostrada na Figura 2^[25].

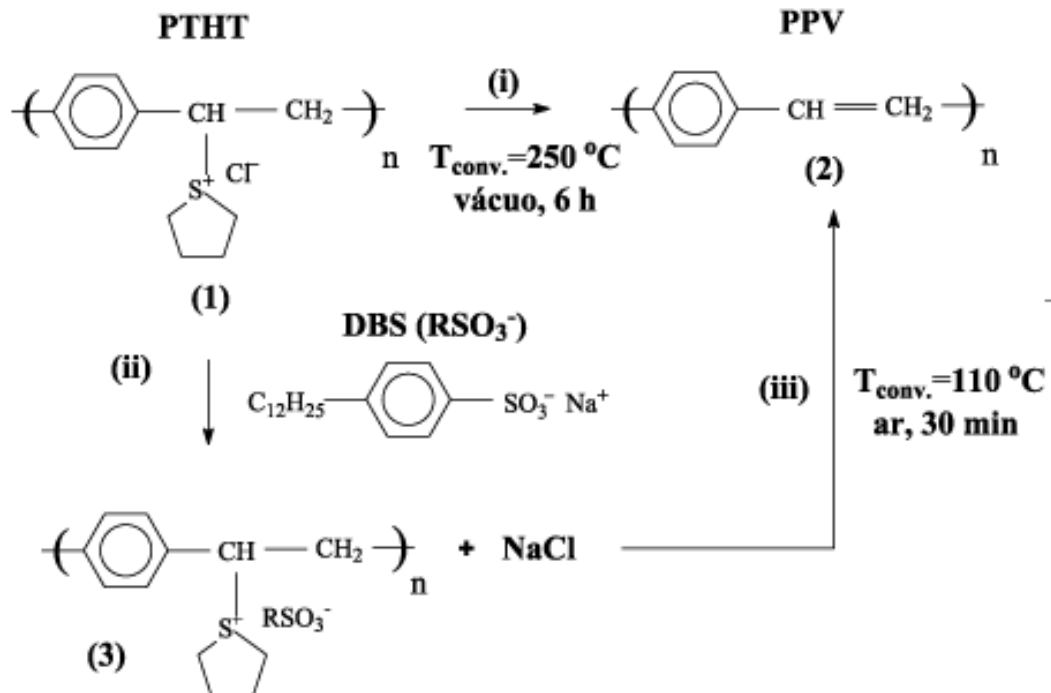
Figura 2 –Estrutura molecular do PPV.



O PPV, assim como outros polímeros conjugados, apresenta dificuldades de processamento pelo fato de ser insolúvel em solventes orgânicos, o que dificulta sua utilização direta na construção de dispositivos optoeletrônicos. Grupos laterais acrescentados quimicamente à cadeia do PPV, como por exemplo no caso do MEH-PPV^[26], tornam esse polímero solúvel em solventes orgânicos, permitindo seu processamento na forma de filme fino e seu emprego como camada ativa em OLEDs e células fotovoltaicas. Por outro lado, é possível obter o PPV através da conversão térmica do polímero precursor poli (cloreto de tetrahidrotiofeno de xililideno) (PTHT), cuja estrutura é mostrada na parte superior esquerda da Figura 3. A conversão térmica se dá com o tratamento térmico do PTHT (em forma de filme, por exemplo) em temperaturas superiores a 250 °C e ao longo de um intervalo de tempo tipicamente de 6 horas (vide rota (i) do esquema da Fig. 3).

A rota para produção do PPV a partir do polímero precursor foi adaptada por Marletta^[11], onde foi acrescentada à solução do precursor alguma substância que possua um grupo sulfonato (RSO_3^-). Essa rota (denominada “alternativa” ao longo deste trabalho) está esquematizada na Fig. 3 (passos (ii) e (iii)), com a substância em questão sendo o sal dodecilbenzenosulfônico (DBS). Com isso, há a possibilidade de uma troca química com o íon cloro (Cl^-) existente no polímero precursor, o que o torna termicamente mais instável necessitando de temperaturas e intervalos de tempo menores para a realização da conversão térmica, gerando assim menor quantidade de defeitos devido às altas temperaturas. A Figura 3 ilustra o processo de produção do PPV a partir do polímero precursor^[27].

Figura 3 – Rotas para produção do PPV a partir do polímero precursor, PTHT. Nota-se que, com a introdução do grupo sulfonato RSO_3^- na estrutura do polímero (passo (ii)), a temperatura e o intervalo de tempo requeridos para a conversão térmica (passo (iii)) são sensivelmente reduzidos em comparação com o processo tradicional (passo (i)).



3.2 CORANTES E AZOCORANTES

Corantes e pigmentos são usados pela humanidade há milhares de anos. As sociedades antigas já se utilizavam deles em pinturas em cavernas, decoravam o interior dos palácios, usavam como maquiagem os pigmentos extraídos da natureza. O desenvolvimento tecnológico, principalmente relacionado à química dos processos, trouxe aplicabilidade muito maior para estes compostos. Nos dias atuais os corantes são aplicados nas mais diferentes áreas, tais como indústrias têxteis, borracha, papéis, alimentos, bebidas, esmaltes e tintas, produtos em couros e indústria de fármacos. ^[28]

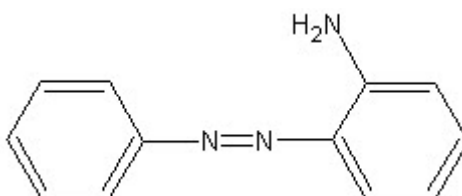
Corantes não naturais ou sintéticos também são produzidos e amplamente utilizados pela indústria. O pioneiro neste ramo foi o inglês W. H. Perkin, em 1868. ^[29]

O emprego de corantes em dispositivos optoeletrônicos também ganhou um forte impulso com o desenvolvimento das células fotovoltaicas

sensibilizadas por corantes, ou células de Grätzel^[30-32]. Nestes dispositivos, as moléculas de corantes, dispersas em um filme geralmente de TiO₂, são as responsáveis pela absorção da luz solar e, portanto, desempenham um papel fundamental no funcionamento da célula. Recentemente, corantes foram testados em protótipos de dispositivos fotovoltaicos baseados no PPV, com o intuito de estender a banda de absorção da camada ativa^[13]. Corantes também encontram aplicação em Diodos Emissores de Luz Orgânicos (OLED), principalmente visando à obtenção de OLEDs brancos^[33-34].

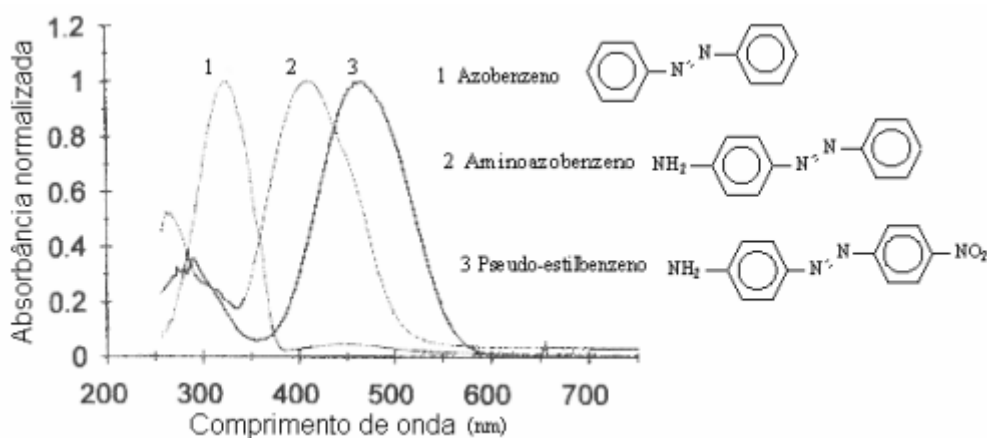
Outra classe de corantes que vem se destacando muito por sua aplicabilidade são os azocorantes, denominados com o prefixo azo devido à presença de um ou mais agrupamentos -N=N-, conhecidos como grupo azo, ligados a sistemas aromáticos. Ao variar a quantidade de grupos azo em sua estrutura química, os corantes podem ser classificados como monoazo, diazo, triazo e poliazo. O primeiro a sintetizar um composto com grupos azobenzenos foi Griess em 1858 e, o primeiro azocorante produzido industrialmente foi a crisoidina em 1875, cuja estrutura química é vista na Figura 4. ^[35]

Figura 4 – Estrutura química da crisoidina.



Diversos compostos orgânicos e inorgânicos são coloridos, pois absorvem luz na região do espectro do visível^[36]. As cores provenientes dos azocorantes dependem dos diversos tipos de substituintes ligados aos anéis aromáticos através do grupo -N=N-. A conjugação do sistema, devido às ligações pi, contribui fortemente para a absorção na região do visível^[37]. Como mostrado na Figura 5, ao variar o grupo ligado aos anéis aromáticos, pode-se alterar de uma maneira controlada o espectro de absorção do azocorante.

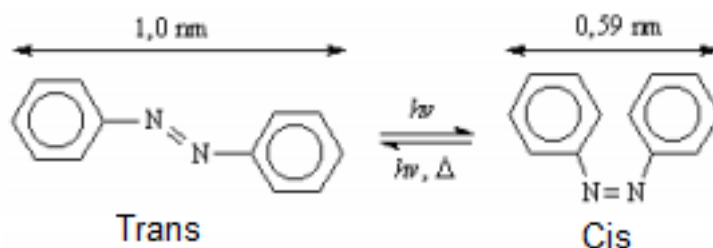
Figura 5 – Espectros de absorvância de alguns azocorantes; (1) Azobenzeno, (2) Aminoazobenzeno e (3) Pseudo-estilbenzeno^[38].



3.3 FOTOISOMERIZAÇÃO DOS AZOCORANTES

Os azocorantes têm a propriedade de isomerização, a qual ocorre quando a molécula passa de sua configuração mais estável (cis ou trans, dependendo da molécula), para uma configuração menos estável (trans ou cis). A foto-isomerização é quando esse processo ocorre pela absorção de um fóton, e o seu retorno para o estado fundamental é um decaimento não radiativo decorrente de um processo térmico espontâneo. A propriedade de isomerização acontece devido à dupla ligação entre os nitrogênios: com relação a ela, a molécula pode estar em duas configurações denominadas trans e cis. A Figura 6 mostra a molécula de azobenzeno em sua configuração trans (fundamental) e cis (excitado)^[38].

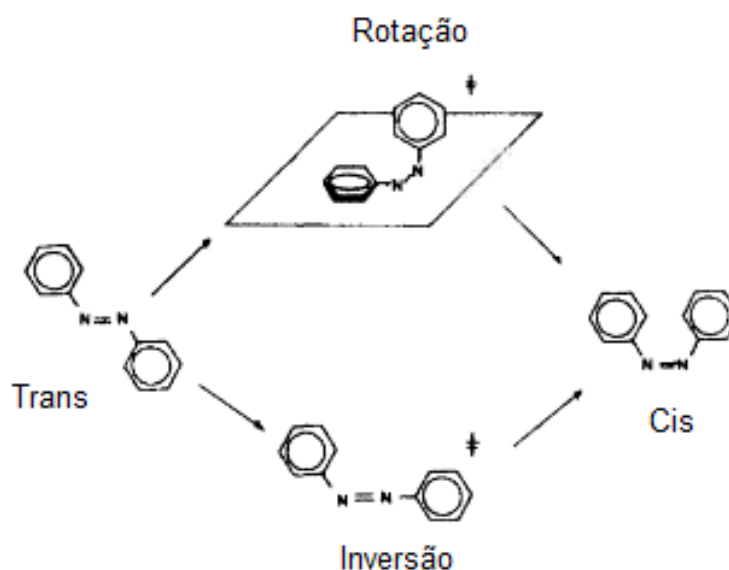
Figura 6 – Molécula de azobenzeno na configuração trans e cis^[39].



Há duas maneiras de o azobenzeno passar de sua forma mais estável (trans) para a menos estável (cis): por rotação ou por inversão. Na rotação, o

grupo fenila sofre uma rotação de 180° com relação à ligação $-N=N-$; já na inversão, o grupo fenila se movimenta no mesmo plano do restante da molécula. A Figura 7 ilustra as duas maneiras.

Figura 7 – As duas maneiras de passar da configuração trans para cis^[40].



É justamente a sua capacidade de fotoisomerização que torna o azocorante muito importante em aplicações em dispositivos. Usa-se, por exemplo, azocorantes como sondas para se estudar a distribuição de volumes livres em polímeros usados como matrizes^[41]. Outras aplicações surgem dessa propriedade, tais como chaveamento óptico, armazenamento óptico, dicroísmo e birrefringência fotoinduzida, moduladores ópticos, modulação do alinhamento molecular em cristais líquidos com luz, etc. Essas aplicações estão relacionadas com o tipo de isomerização da molécula e com a velocidade de isomerização. Para dicroísmo e birrefringência fotoinduzida, é interessante que o azocorante volte rapidamente para seu estado fundamental^[39, 42].

Porém a excitação da molécula só acontece quando o seu momento de dipolo de transição tem uma componente na mesma orientação do campo elétrico da fonte de excitação, pois a probabilidade de absorção é proporcional ao

produto escalar entre o vetor campo elétrico da excitação e o vetor momento de dipolo da molécula, como dado pela equação (1)^[43]:

$$P \propto \vec{E} \cdot \vec{p} = E p \cos \theta \quad (1)$$

Assim, mesmo com a incidência de radiação eletromagnética, os azocorantes podem não sofrer foto-isomerização. Isso deverá ocorrer quando o momento de dipolo da molécula estiver orientado perpendicularmente ao vetor campo elétrico da radiação. Deste modo, mediante a incidência de luz polarizada sobre uma molécula de azocorante, é possível que, após diversos ciclos de isomerização trans-cis-trans, devido a esses processos envolverem ou rotação ou inversão molecular, a molécula termine com seu momento de dipolo orientado perpendicularmente ao vetor campo elétrico da excitação. Nesta configuração, o fenômeno de foto-isomerização deixa de ocorrer.

3.4 DESCRIÇÃO MATEMÁTICA DA ABSORÇÃO

A descrição teórica da interação entre um sistema atômico e a radiação eletromagnética pode ser encontrada em referências de mecânica quântica, como os livros do Sakurai^[44] e Merzbacher^[45]. Esse tratamento envolve o formalismo da teoria de perturbação dependente do tempo para as interações atômicas com o campo de radiação clássico. Um campo de radiação clássico significa que ele é derivável de um campo elétrico ou magnético. A seguir, serão desenvolvidos os aspectos fundamentais desta descrição.

O Hamiltoniano que representa a interação é dado por

$$H = \frac{1}{2m_e} \left(\vec{p} + \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 - e\phi \quad (2)$$

onde, na representação das coordenadas, o operador se torna:

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m_e} - e\phi + \frac{e}{m_e c} \vec{A} \cdot \frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{ie\hbar}{2m_e c} (\nabla \cdot \vec{A}) + \frac{e^2}{2m_e c^2} \vec{A}^2 \quad (3)$$

A seguir, fazem-se as considerações de desprezar o termo \vec{A}^2 , tratar apenas com a perturbação referente à radiação eletromagnética, e incorporar

todas as outras forças atuantes sobre o elétron no termo de potencial V_0 do Hamiltoniano não perturbado, que é representado como:

$$H_0 = \frac{p^2}{2m_e} + V_0 \quad (4)$$

De acordo com a teoria de Maxwell, o campo de radiação clássico que perturba o átomo pode ser descrito em termos do potencial vetor (\vec{A}) isoladamente. Como não se dispõe de fontes na vizinhança do átomo, pode ser derivado a partir dos potenciais que em coordenadas cartesianas devem satisfazer as seguintes condições:

$$\nabla^2 \vec{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2} = 0 \quad (5)$$

$$\phi = 0$$

$$\vec{e} \cdot \vec{A} = 0 \quad (6)$$

$$\nabla \cdot \vec{A} = 0$$

Com isso o Hamiltoniano completo e simplificado é descrito por:

$$H = \frac{p^2}{2m_e} + V_0 - \frac{e}{m_e c} \vec{A} \cdot \vec{p} \quad (7)$$

Especificamente, será trabalhado com um campo de onda plana monocromática, de acordo com a equação (8):

$$\vec{A} = 2A_0 \hat{e} \cos \left(\frac{\omega}{c} \hat{n} \cdot \vec{x} - \omega t \right) \quad (8)$$

onde \hat{e} e \hat{n} são os vetores unitários da polarização (linear) e da direção de propagação, respectivamente. Ao aplicar a equação (8) em (6) as condições são satisfeitas, pois a polarização (\hat{e}) é perpendicular à direção de propagação (\hat{n}).

O cosseno da equação (8) será reescrito em forma de exponencial, assim:

$$\cos \left(\frac{\omega}{c} \hat{n} \cdot \vec{x} - \omega t \right) = \frac{1}{2} \left[e^{i \left(\frac{\omega}{c} \hat{n} \cdot \vec{x} - \omega t \right)} + e^{-i \left(\frac{\omega}{c} \hat{n} \cdot \vec{x} - \omega t \right)} \right] \quad (9)$$

Substituindo (9) em (8) resulta em

$$\vec{A} = A_0 \hat{e} \left[e^{i \left(\frac{\omega}{c} \hat{n} \cdot \vec{x} - \omega t \right)} + e^{-i \left(\frac{\omega}{c} \hat{n} \cdot \vec{x} - \omega t \right)} \right] \quad (10)$$

O termo $(-\frac{e}{m_e c} \vec{A} \cdot \vec{p})$ do Hamiltoniano é um potencial dependente do tempo, e substituindo (10) nesse termo, vem:

$$-\left(\frac{e}{m_e c}\right) \vec{A} \cdot \vec{p} = -\left(\frac{e}{m_e c}\right) A_0 \hat{e} \cdot \vec{p} \left[e^{i(\omega/c) \hat{n} \cdot \vec{x} - i\omega t} + e^{-i(\omega/c) \hat{n} \cdot \vec{x} + i\omega t} \right] \quad (11)$$

Comparando este resultado com a expressão (12)

$$V(\vec{r}, t) = A e^{i\omega t} + A^* e^{-i\omega t} \quad (12)$$

pode-se relacionar o termo $e^{-i\omega t}$ com o fenômeno de absorção, enquanto que o termo $e^{i\omega t}$ é responsável pela emissão estimulada.

O enfoque aqui é para a absorção, a qual será tratada em detalhe. O termo de interesse é então

$$A_{ni}^+ = -\left(\frac{eA_0}{m_e c}\right) e^{i(\omega/c) \hat{n} \cdot \vec{x}} \hat{e} \cdot \vec{p} \quad (13)$$

Agora substituindo (13) em (14), a amplitude de probabilidade de transição:

$$P_{n \rightarrow i} = -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle n | A_{ni}^+ | i \rangle e^{i\omega_{ni} t} dt, \quad (14)$$

obtem-se

$$P_{n \rightarrow i} = -\frac{2\pi i e}{\hbar m_e c} \langle n | e^{i\frac{\omega_{ni}}{c} \hat{n} \cdot \vec{x}} \hat{e} \cdot \vec{p} | i \rangle A_{ni} \quad (15)$$

A probabilidade de transição é representada pelo módulo ao quadrado da amplitude de probabilidade, de onde vem o seguinte resultado:

$$|P_{n \rightarrow i}|^2 = \frac{4(\pi e)^2}{\hbar^2 m_e^2 c^2} |A_0|^2 \left| \langle n | e^{i\frac{\omega_{ni}}{c} \hat{n} \cdot \vec{x}} \hat{e} \cdot \vec{p} | i \rangle \right|^2 \quad (16)$$

A equação (16) representa a probabilidade de transição de um nível para outro de um átomo pela absorção de uma onda eletromagnética.

Como foi mencionado na seção anterior, moléculas com o momento de transição perpendicular à direção de polarização da luz incidente têm

probabilidade de transição nula. Isso é exatamente o previsto pela equação (16): o momento de transição e o campo de polarização da onda incidente se correlacionam através de um produto escalar, e o produto escalar de dois vetores perpendiculares entre si é nulo.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O objetivo deste capítulo é relatar os materiais e os métodos utilizados no desenvolvimento deste trabalho.

4.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados neste trabalho estão relacionados na Tabela 1.

Tabela 1 – Relação e características dos compostos utilizados.

Materiais	Referencia do Produto (Aldrich)	Densidade (g/mL a 25 °C)	Massa Molar (g/mol)	Concentração Molar (mol/L)
PTHT	540765	1,01		$1,25 \times 10^{-3}$
PDAC	409030	1,04	400 – 500	10^{-2}
Laranja 2	195235		350,32	10^{-2}
Amarelo de Nitrazina	200182		542,36	10^{-2}
Indigo Carmim	131164		466,35	10^{-2}

Os compostos químicos mostrados na Tabela 1 foram todos adquiridos da empresa Sigma-Aldrich. A concentração molar usada como padrão para todas as substancias foi de 10^{-2} M, com exceção do PTHT. Os cálculos para obtenção dessas concentrações para as soluções são baseados na massa molar do composto. Esta fornece que em um mol há “x” gramas da substância, com isso pesa-se a quantidade de um mol e dilui-se em 100 mL de água ultra pura, por exemplo. Foram produzidas diversas amostras, as quais podem ser divididas em dois grupos como mostrado na Tabela 2.

Tabela 2 – Matriz polimérica, corantes e técnica de deposição das amostras produzidas para esse trabalho.

Polímero	Corante	Técnica
PTHT	Laranja 2	Auto-montagem
PTHT	Amalero de Nitrazina	Auto-montagem
PTHT	Indigo Carmim	Auto-montagem
PDAC	Indigo Carmim	Casting (100µL) (1:1)
PDAC	Amalero de Nitrazina	Casting (100µL) (1:1)
PDAC	Laranja 2	Casting (100µL) (1:1)

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Procedimentos para Produção dos Filmes

Os substratos usados para a deposição dos filmes foram laminas de vidro BK7 com dimensões de 15 mm por 10 mm e espessura de 1 mm. Estes substratos passaram por um processo de limpeza e hidrofilição que serão relatados a seguir. Os compostos foram preparados com as concentrações molares de acordo com o descrito na seção anterior. Os filmes de PPV foram produzidos pela técnica de automontagem a partir de seu polímero precursor (PTHT), com adição de corantes seguindo a rota alternativa desenvolvida por Marletta^[11] e, os filmes de PDAC com corantes foram produzidos pela técnica de “*casting*”. As estruturas químicas destes materiais são mostradas na Figura 8 e na Figura 9. O PDAC é um polímero opticamente inerte na região do visível. As técnicas de deposição e a rota utilizada serão detalhadas a seguir.

Figura 8 – Estrutura química de (a) Laranja 2, (b) Amalero de Nitrazina e (c) Indigo Carmim.

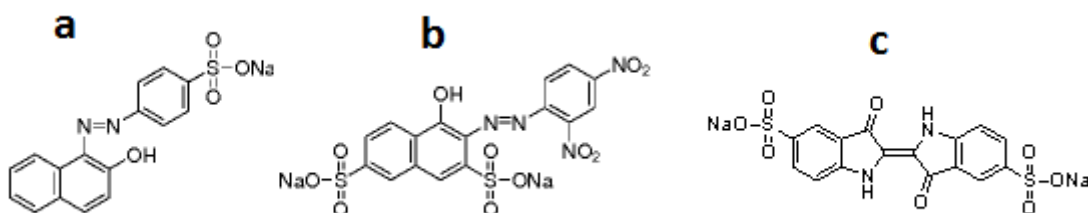
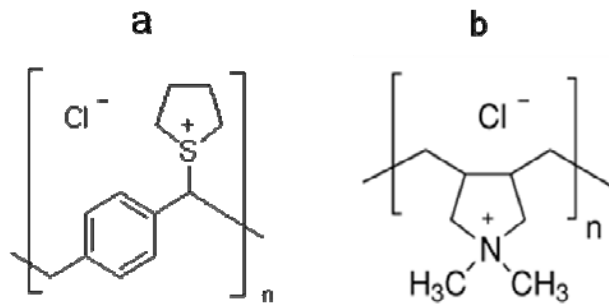


Figura 9 – Estrutura química de (a) PTHT e (b) PDAC.



4.2.2 Limpeza e Hidrofilização dos Substratos

Antes da deposição dos filmes, os substratos passaram por um processo de limpeza envolvendo as seguintes etapas: primeiramente, eles foram mergulhados em uma solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂) na proporção 7:3 respectivamente, permanecendo na solução por um período de 30 min. Em seguida, foram feitas três enxagues com água ultra pura. Depois, passaram por um processo de hidrofilização, sendo mergulhados em uma solução consistindo de água ultra pura (H₂O), peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e hidróxido de amônia (NOH) na proporção 5:1:1 respectivamente. Os substratos na solução foram postos em um ultra-som por um período de 30 min. Esse processo confere um caráter aniônico à superfície do substrato (fica carregado negativamente), propriedade importante para a deposição dos filmes por automontagem (a qual se baseia na atração eletrostática entre moléculas catiônicas e aniônicas para a adsorção das camadas).

4.2.3 Métodos de Deposições

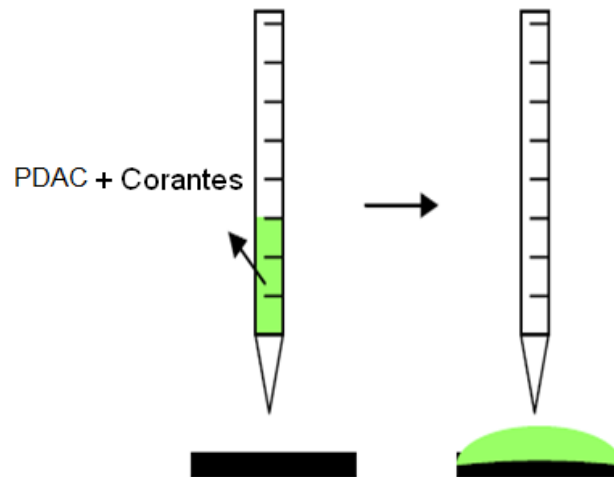
4.2.3.1 Casting

O método “*casting*” consiste no gotejamento da solução que se quer depositar sobre um substrato. A

ilustra o processo de deposição por “*casting*”. Neste trabalho, utilizou-se uma solução aquosa contendo uma mistura do polímero PDAC com o corante, sendo esta gotejada sobre o substrato limpo. A quantidade de solução

espalhada sobre o substrato foi de 100 μL . A amostra foi embalada e permaneceu no escuro por 24 horas para evaporação do solvente (água).

Figura 10 – Técnica de casting.



4.2.3.2 Automontagem

A automontagem consiste na deposição alternada de camadas de materiais ou compostos com excesso de cargas elétricas contrárias^[46-48]. A deposição por automontagem dos filmes analisados neste trabalho foi realizada da seguinte maneira: o substrato limpo e hidrofílicado (com caráter aniônico) é imerso na solução de PTHT (caráter catiônico) por 30s, seguido de uma imersão de 10s para lavagem em água ultra-pura (para retirada de excesso de material) e por um processo de secagem por 3min. Posteriormente o substrato é imerso na solução do corante (aniônico) por 30s, e então se repete a lavagem e secagem pelos mesmos intervalos de tempo. Ao final desse procedimento têm-se a deposição de uma bicamada. Os filmes foram fabricados contendo diversos números de bicamadas (a justificativa para isso será dada mais à frente). Ao fim da deposição, é feito o tratamento térmico a uma temperatura de 110°C em atmosfera ambiente por 30min, para o polímero precursor (PTHT) juntamente com o corante formar o composto PPV/corante. A Figura 11 mostra a imagem do braço eletrônico utilizado para a produção das amostras produzidas pela técnica de automontagem. Todo o processo foi automatizado.

Figura 11 – Foto da Máquina eletrônica utilizada para fabricação de filmes automontados.

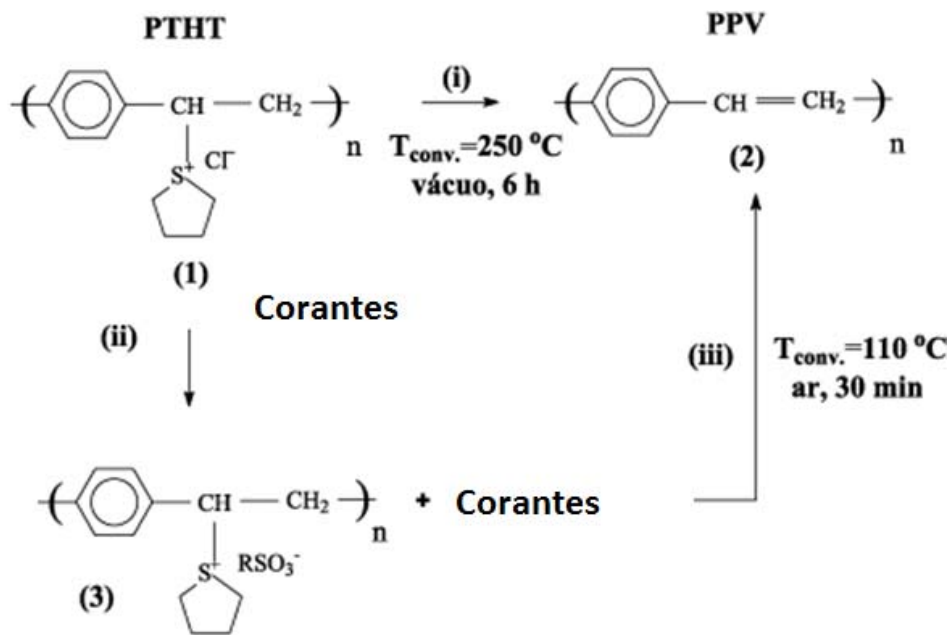


4.2.4 Conversão Térmica

A produção de filmes finos de PPV é obtida através do polímero precursor (PTHT), o qual é solúvel em água. Um tratamento térmico é necessário para a conversão do PTHT em PPV. Como é possível observar pela Figura 9a, essa conversão se dá pela quebra da ligação com o grupo lateral. Porém, há uma ligação entre o cloro e o enxofre que é bastante estável, então é necessária uma temperatura de aproximadamente 250°C por 6 horas em vácuo para ter energia suficiente para romper essa ligação e transformar o polímero precursor PTHT no polímero PPV. Esse procedimento é conhecido como rota convencional do PPV^[49]. Porém, quando a temperatura ultrapassa os 150°C há um aumento substancial de defeitos no PPV, principalmente pela produção de carbonila (C=O)^[50]. Para diminuir a quantidade de defeitos produzidos pela alta temperatura, Marletta e colaboradores^[11] propuseram uma rota alternativa para a produção do PPV a partir do PTHT onde, antes da conversão térmica é misturado ao PTHT algum composto com um radical sulfonato RSO_3^- . Esse radical realiza uma troca iônica com o radical Cl do PTHT e, uma vez que o radical sulfonato RSO_3^- possui uma menor estabilidade térmica, temperaturas mais baixas (em torno de 100°C) já são suficientes para obtenção do polímero PPV. Tal procedimento será referido neste trabalho como rota alternativa para a obtenção do PPV a partir da deposição do

polímero PTHT. A Figura 12 indica a sequência das rotas convencional e alternativa, nesta última havendo participação de corantes que possuem o grupo sulfonato RSO_3^- em sua estrutura química.

Figura 12 – Rota convencional (i) e alternativa (ii e iii) para a produção do filme de PPV^[6].



4.2.5 Técnicas Experimentais

Neste trabalho foram utilizadas as técnicas experimentais de absorv\u00eancia, absorv\u00eancia polarizada e fotoluminesc\u00eancia em fun\u00e7\u00e3o do tempo de irradia\u00e7\u00e3o. Os aparatos instrumentais e detalhes das t\u00e9cnicas ser\u00e3o apresentados na seq\u00eancia.

4.2.5.1 Absorv\u00eancia

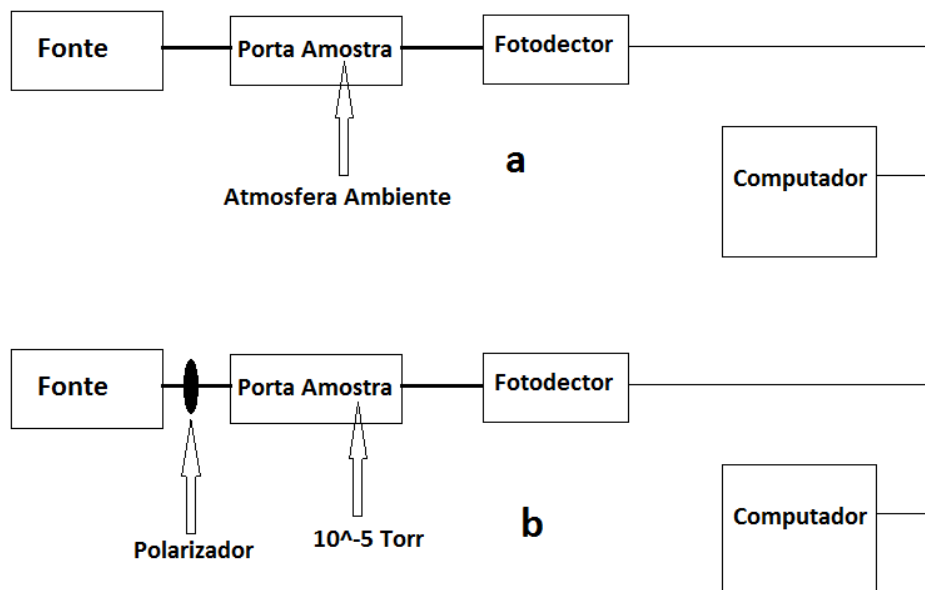
As medidas de absorv\u00eancia UV-Vis (por transmit\u00e2ncia) foram realizadas com o espectr\u00f4metro USB-4000 da Ocean Optics, usando como fonte uma lâmpada UV-Vis modelo DT-Mini-2-GS. As medidas foram todas realizadas em

temperatura e pressão ambientes. A montagem experimental está esquematizada na Figura 13a.

4.2.5.2 Absorbância polarizada

A absorbância polarizada utiliza o mesmo aparato das medidas de absorbância convencional, porém, após a lâmpada, é colocado um polarizador linear (Edmund, 50 mm Dia. Linear Glass Polarizer) para tornar polarizada a luz emitida pela fonte. As medidas de absorbância polarizada foram feitas em temperatura ambiente e com as amostras submetidas a uma pressão de aproximadamente 10^{-5} Torr dentro de um criostato selado. O esquema da montagem experimental pode ser visto na Figura 13b.

Figura 13 – Montagem experimental: (a) absorção e (b) absorção polarizada.

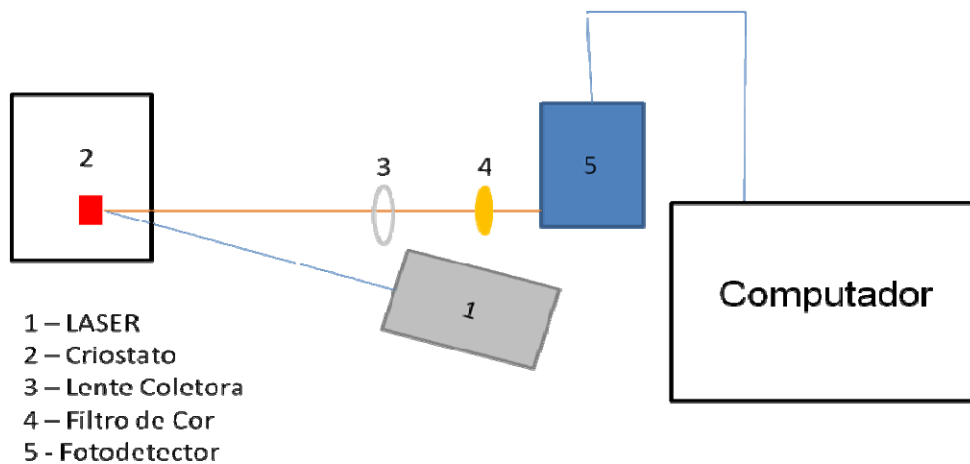


4.2.5.3 Fotoluminescência (PL)

A montagem experimental da PL é mostrada na Figura 14. Como fonte de excitação utilizou-se um laser de estado sólido com máximo de emissão em 405 nm. A potência usada para irradiar os filmes foi fixada em 10 mW. As amostras foram colocadas dentro do criostato e mantidas a uma pressão de aproximadamente

10^{-5} Torr e em temperatura ambiente. Para coletar a luz emitida pela amostra utilizou-se uma lente de quartzo com uma distância focal de 5 cm; a fim de minimizar a luz espúria foi utilizado um filtro de cor passa-alta de 435nm (modelo GG435 da SCHOTT). O equipamento empregado para captar a luminescência do filme foi um espectrômetro USB-4000 (Ocean Optics). Os dados foram processados pelo programa SpectraSuite (Ocean Optics) e analisados com o auxílio do programa OriginPro 7.5.

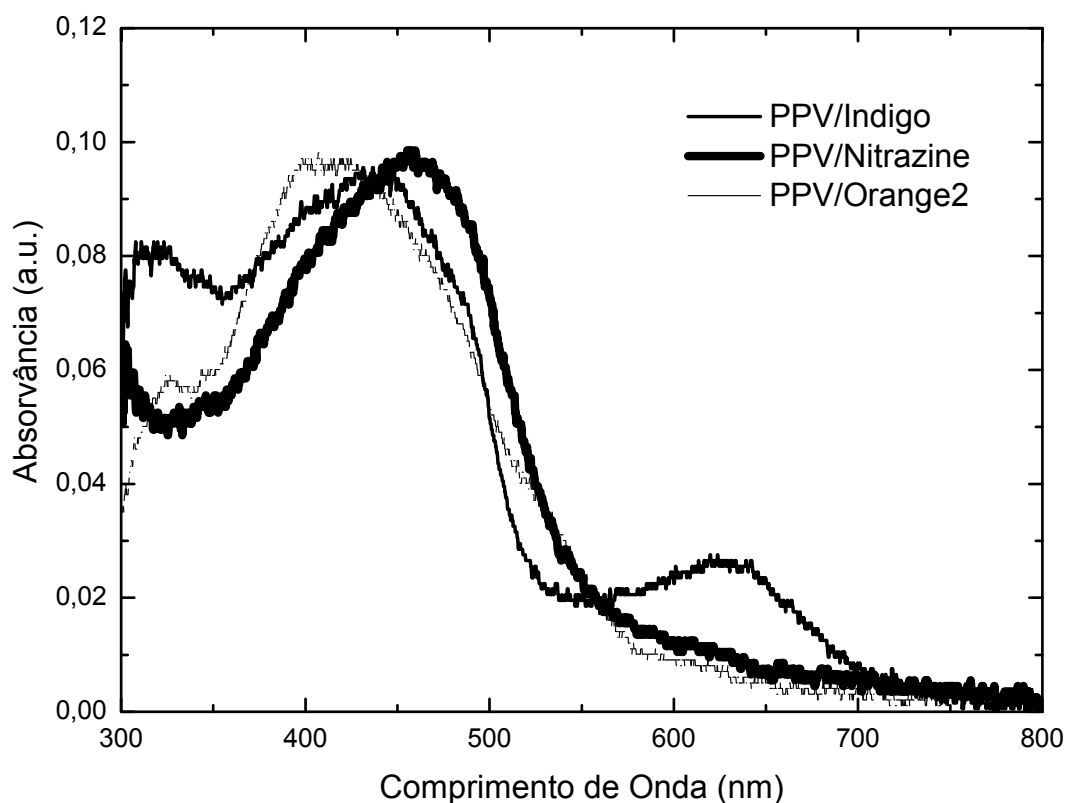
Figura 14 – Montagem experimental da fotoluminescência.



5 RESULTADOS

A fim de poder avaliar comparativamente os efeitos da foto-irradiação em filmes de PPV com diferentes corantes, foram selecionados, a partir de um lote de amostras produzidas pela técnica de automontagem, filmes com absorbâncias equivalentes, como mostrado na Figura 15. Como será justificado mais adiante, foi considerado com esse procedimento que os filmes analisados possuíam espessuras equivalentes.

Figura 15 – Absorbâncias dos filmes finos de PPV, a partir de diferentes corantes.

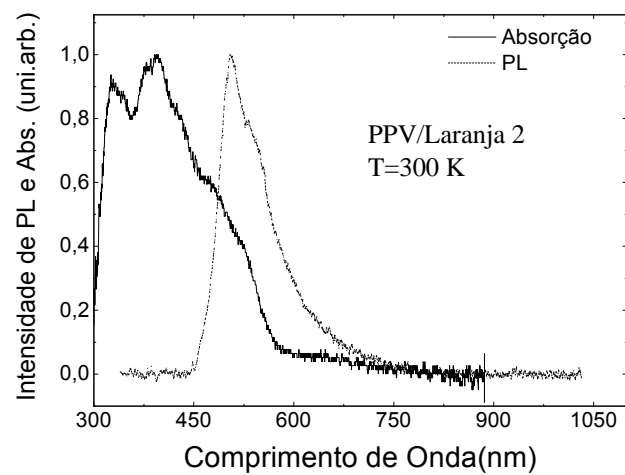
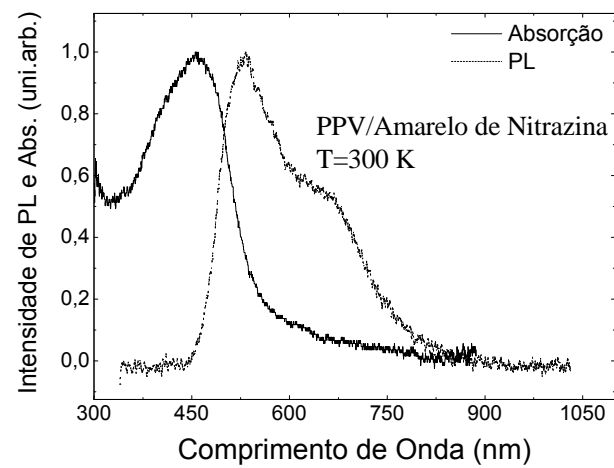
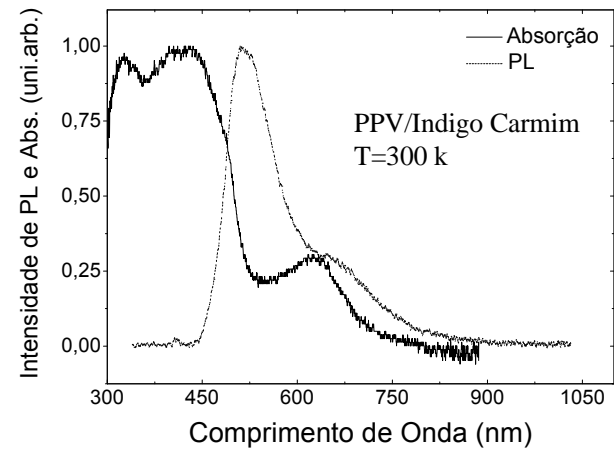


As posições do máximo de absorbância estão localizadas em torno de 396, 420 e 454 nm para os filmes de PPV com os corantes Laranja 2, Indigo Carmim e Amarelo de Nitrazina, respectivamente. A posição do máximo de absorção do filme está relacionada diretamente com o comprimento de conjugação médio das cadeias poliméricas de PPV: quanto mais longa (mais conjugada) a cadeia, maior é o deslocamento para maiores comprimento de onda^[4]. Remetendo à estrutura

molecular dos corantes, mostrada na Figura 8, é possível que posição em menores comprimentos de onda da absorbância do filme de PPV/Laranja 2 esteja relacionada com a menor quantidade de grupos sulfonatos RSO_3^- na molécula deste corante. Deste modo, como o Laranja 2 possui apenas um grupo sulfonato RSO_3^- por molécula (sendo que os corantes Indigo Carmim e Amarelo de Nitrazina possuem dois desses grupos), haverá uma menor quantidade de íons disponíveis para a troca com o Cl^- do PTHT, acarretando em menor conversão em baixas temperaturas e, por conseguinte, cadeias de PPV com menor comprimento médio de conjugação. A diferença entre os máximos de absorção dos filmes de PPV com os corantes Indigo Carmim e amarelo de Nitrazina pode estar relacionada com a localização dos grupos sulfonatos RSO_3^- nas moléculas de corante: provavelmente, o corante Amarelo de Nitrazina possui uma distribuição do grupo de forma a propiciar uma maior efetividade de troca iônica.

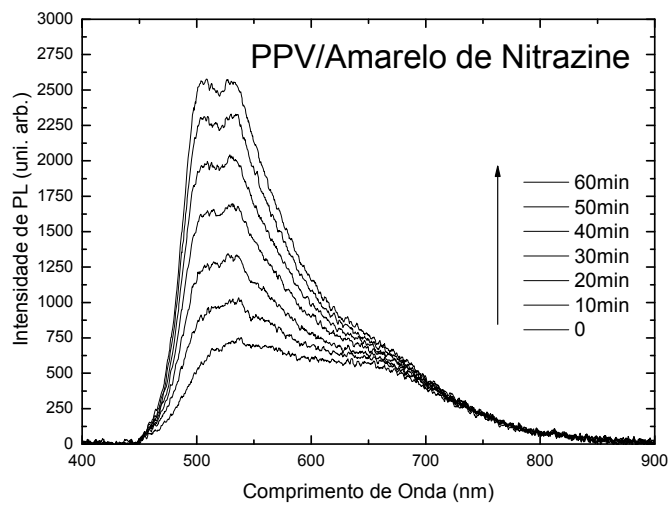
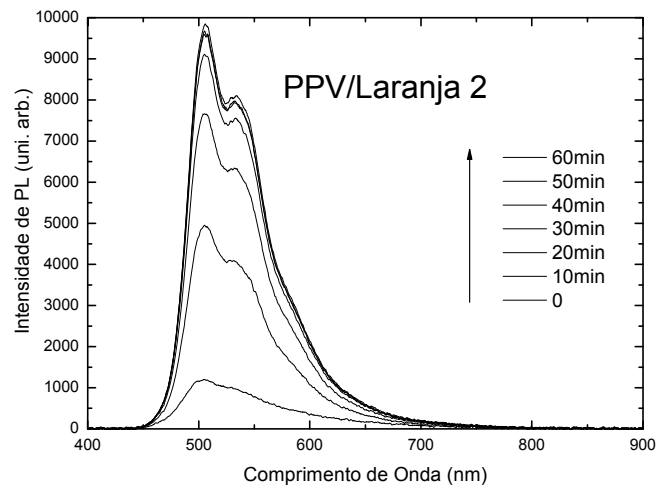
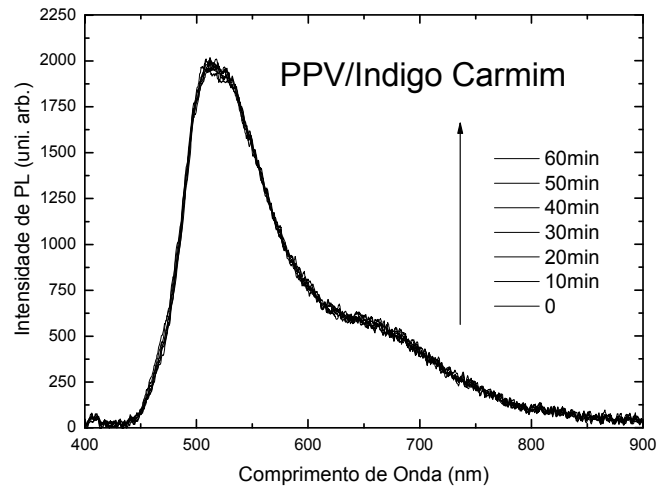
Após a obtenção dos filmes de absorbâncias similares para os três tipos de corantes diferentes, foram feitas as medidas de PL dessas amostras. Os espectros de absorbância e de PL, todos medidos em temperatura ambiente ($\approx 300\text{K}$), foram normalizados e estão contidos na Figura 16.

Figura 16 – Espectros normalizados de absorvância e de PL dos filmes PPV/Indigo Carmim, PPV/Amarelo de Nitrazina e PPV/Laranja 2. As medidas de PL foram feitas com as amostras em vácuo (aprox. 10^{-5} Torr).



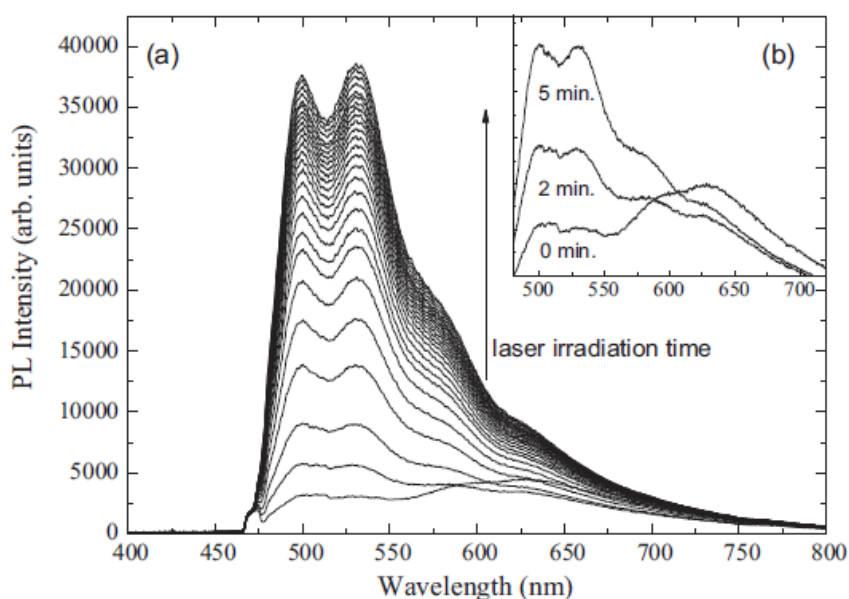
Através da Figura 16, pode-se constatar que as posições do máximo de PL nos filmes de PPV com os corantes Laranja 2, Indigo Carmim e Amarelo de Nitrazina são de 507, 515 e 530 nm, respectivamente. Tais posições seguem a mesma sequência da absorbância, e refletem, da mesma maneira, as diferenças no comprimento médio de conjugação em cada filme.

Laureto e colaboradores^[10] analisaram amostras de filmes de PPV/Congo Red e observaram, com a incidência de um feixe laser, um aumento significativo na intensidade PL na região de emissão referente ao PPV. O Congo Red (assim como os corantes Amarelo de Nitrazina e Laranja 2) é um azocorante. O comportamento da intensidade de PL com a irradiação laser também foi analisado para as amostras de PPV/corante produzidas neste trabalho. A foto-irradiação foi realizada durante o período de uma hora, em temperatura ambiente e sob pressão de 10^{-5} Torr (mesmos parâmetros usados na referência 10). Os resultados são mostrados na Figura 17.

Figura 17 – Espectros de PL com irradiação Laser do PPV/Corantes.

Pode-se observar que a variação da PL em função do tempo de foto-irradiação é bastante diferente, dependendo do corante utilizado na produção do filme. Contudo, houve um aumento na intensidade de PL com a foto-irradiação para os filmes contendo os corantes Amarelo de Nitrazina e Laranja 2, **Figura 17** feito equivalente ao observado na referência 10 (a **Figura 18** é uma reprodução do resultado publicado no referido trabalho). No filme contendo o corante Indigo Carmim não houve intensificação da PL. Levando em conta a estrutura química dos corantes (**Figura 8**), esse fato sugere fortemente que, com a foto-irradiação, o incremento na intensidade de PL em filmes de PPV/corante ocorre devido à presença do grupo azo na molécula do corante. Esse incremento fica mais bem caracterizado através da integração dos espectros de PL em função do tempo de irradiação, como mostrado na **Figura 19**.

Figura 18 – Evolução do espectro de PL com a irradiação Laser, sobre filme de PPV/Congo Red^[10].



As curvas mostradas na **Figura 19** atestam o incremento da PL para as amostras de PPV/azocorante, e ainda que o crescimento pode variar dependendo da estrutura química do azocorante. A partir das curvas da **Figura 17**, foi possível também avaliar a influência da foto-irradiação sobre a forma de linha da PL, comparando os espectros normalizados de 0min e 60min com relação à irradiação laser. Tal comparação está contida na **Figura 20**.

Figura 19 – Intensidade de PL integrada em função do tempo extraídos da Figura 17.

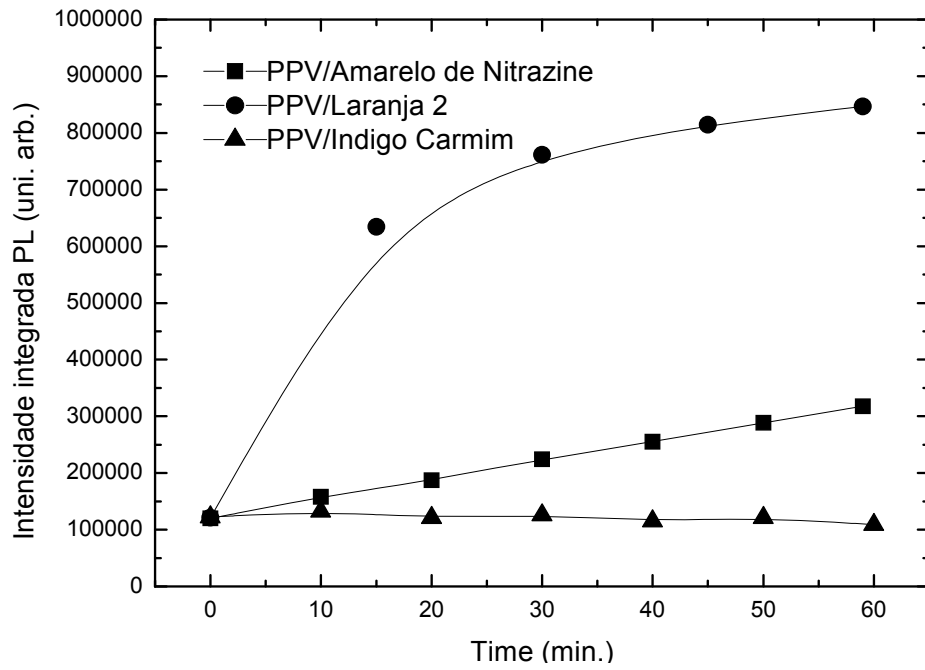
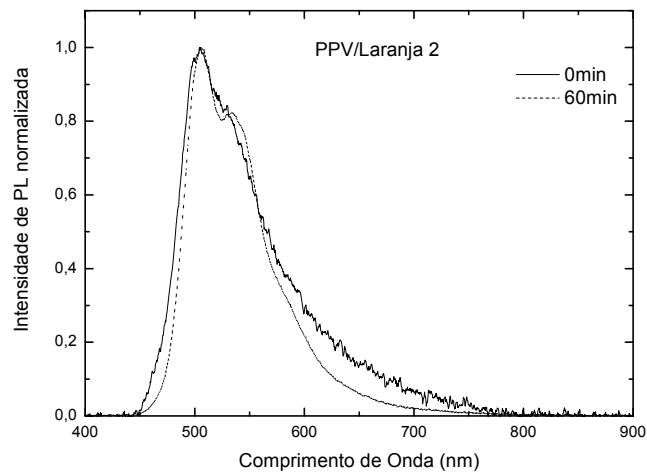
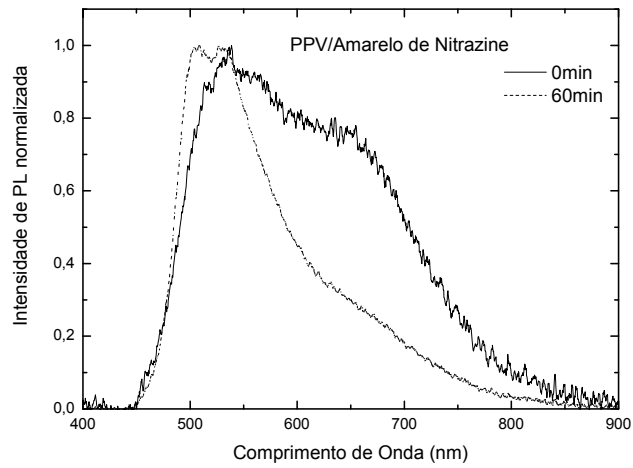
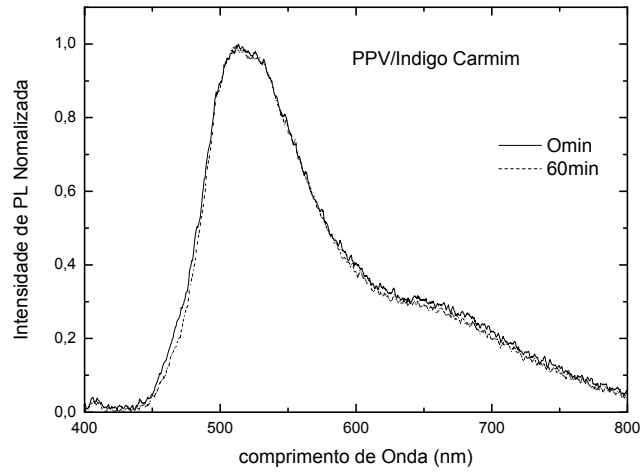


Figura 20 – Espectros de PPV/Corantes normalizados antes e depois de 60min da foto-irradiação.

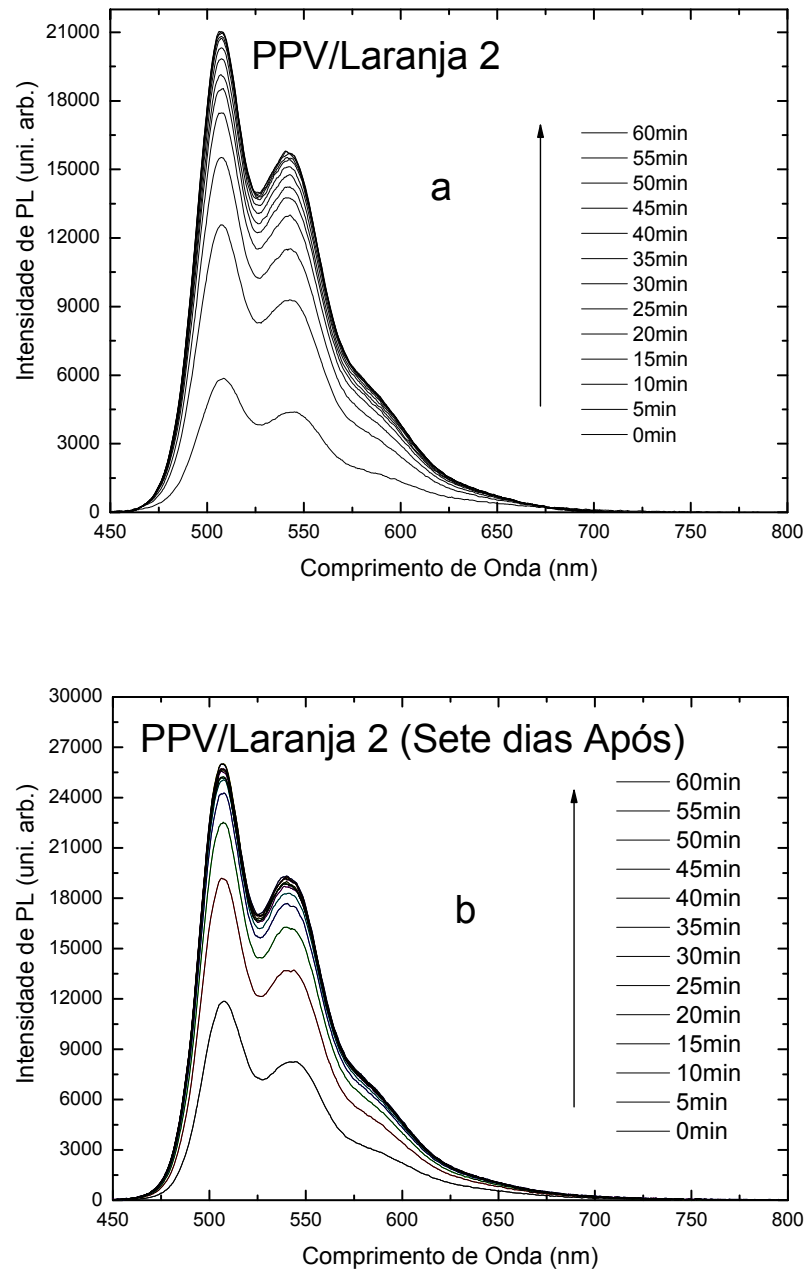


Pode-se notar que, depois da foto-irradiação, além do incremento em intensidade, os espectros de PL das amostras com azocorantes se tornam mais estreitos e com a estrutura vibrônica mais bem definida.

A possível reversibilidade destes efeitos também foi investigada, a partir da foto-irradiação de uma nova amostra de PPV/Laranja 2, também produzida pela técnica de automontagem e com características idênticas às da analisada anteriormente. O azocorante Laranja 2 foi o escolhido, pois com este azocorante os efeitos de intensificação da PL em função do tempo de irradiação laser foram mais significativos.

O processo de foto-irradiação foi realizado sob as mesmas condições de temperatura, pressão, potência e área de incidência do laser. A evolução dos espectros em função do tempo de irradiação é mostrada na Figura 21a.

Figura 21 – (a) Efeito da irradiação no dia da produção da amostra; (b) Irradiação uma semana depois da primeira medida.

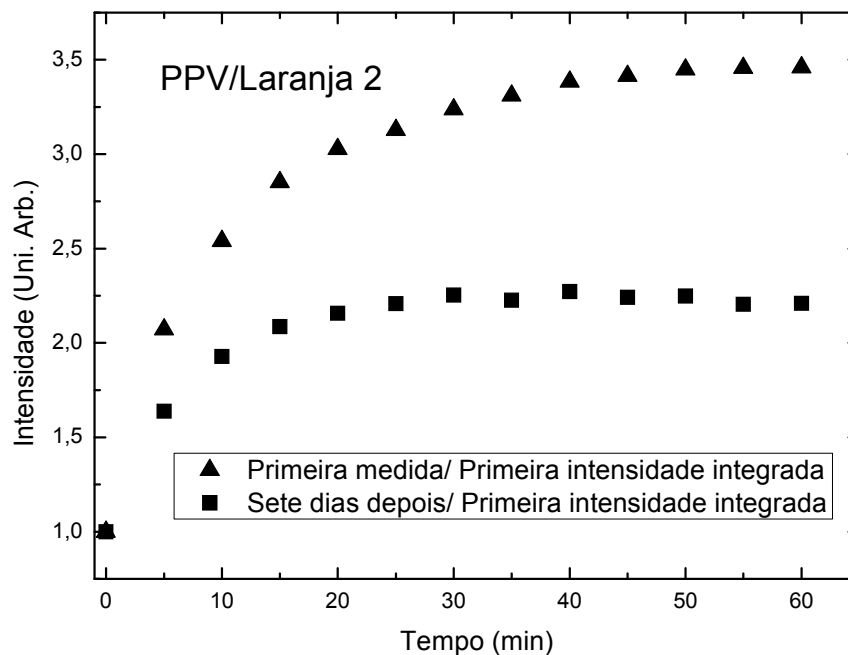


Observa-se novamente o incremento na intensidade de PL, até uma condição de saturação, equivalente ao resultado anterior. Após esse intervalo de tempo sob iluminação laser, a amostra foi mantida no criostato (sob pressão de 10^{-5} Torr e temperatura ambiente), e ali permaneceu em um ambiente totalmente escuro. Após sete dias nessas condições, o processo de foto-irradiação foi repetido, com a

incidência do feixe de laser sobre o mesmo ponto do filme que havia sido irradiado anteriormente. O resultado deste novo processo de foto-irradiação é mostrado na Figura 21b. Pode-se observar claramente que a intensidade de PL do filme de PPV/Laranja 2 volta a crescer até atingir nova saturação.

Para analisar o incremento nos dois processos, foi realizada a integração de cada espectro da Figura 21 com relação ao tempo de irradiação. Cada integração foi dividida pela intensidade integrada do primeiro espectro, e os dados são mostrados na Figura 22.

Figura 22 – Intensidade integrada da PL em função do tempo de irradiação extraído da Figura 21.



O comportamento observado nas duas curvas da Figura 22 deixa óbvio que o efeito da irradiação laser sobre os filmes de PPV/Laranja 2 é um processo reversível. Isto porque, com a segunda irradiação, o sinal de PL sofreu um aumento relativo inferior à primeira irradiação, sendo alcançado um nível de saturação mais rapidamente do que no primeiro processo.

6 DISCUSSÕES

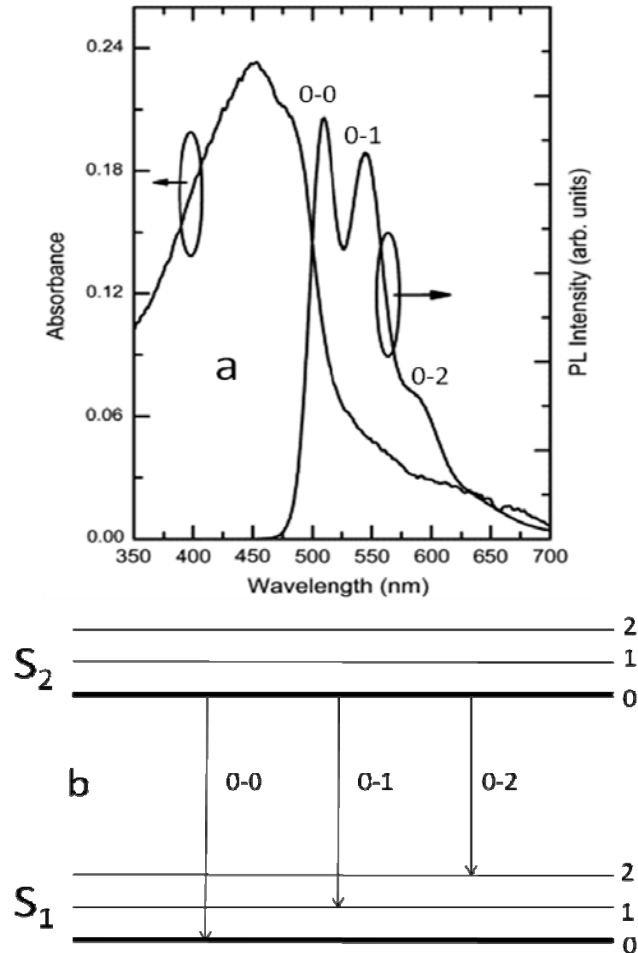
A relação entre a absorbância e a espessura de um filme é dada por^[43]:

$$A(\lambda) = \varepsilon \ell c \quad (17)$$

onde ε é o coeficiente de absorção e é específico de cada material, ℓ é a espessura do filme e c a concentração. Neste trabalho foram analisados filmes de PPV com absorbâncias equivalentes, de acordo com os resultados contidos na Figura 15. Assim, baseado na eq. (17), como os filmes são do mesmo material e foram utilizadas concentrações idênticas na produção das diferentes amostras, é aceitável assumir que eles possuem espessuras equivalentes.

Tipicamente, a PL de filmes de PPV possui picos característicos, os mais proeminentes em torno de 500nm e 550nm aproximadamente, como mostrado na Figura 23. O máximo de PL em menor comprimento de onda (maior energia) está relacionado à emissão do estado excitado puramente eletrônico, enquanto que o sinal em 550 nm e as demais emissões em comprimentos de onda ainda maiores estão relacionados aos estados vibrônicos^[33].

Figura 23 – (a) Espectros característicos do PPV (absorbância e PL)^[51]; (b) Diagrama mostrando as transições entre níveis vibrônicos dos estados excitado e fundamental do polímero.



A Figura 19 mostra de maneira clara que, sob irradiação laser, os filmes de PPV/Amarelo de Nitrazina e PPV/Laranja 2 apresentam um incremento na intensidade de PL. Porém, além do aumento na intensidade, é possível observar uma melhor definição da forma de linha espectral justamente na região característica do PPV. No entanto, nenhum desses efeitos foi observado para o filme de PPV contendo o corante Indigo Carmim (o qual não tem o grupo azo em sua estrutura molecular).

Como discutido na fundamentação teórica, ao serem excitadas, as moléculas de azocorantes possuem a característica de mudar a sua configuração de trans (cis) para cis (trans) e, ao retornar para seu estado fundamental, pode haver mudança na orientação de seu momento de dipolo devido a esta modificação espacial^[52]. No entanto, quando a fonte de excitação é uma luz linearmente

polarizada, a molécula só absorverá se o seu momento de dipolo de transição tiver algum componente paralelo ao vetor campo elétrico da excitação. Quando a molécula tiver seu momento de dipolo orientado perpendicularmente ao campo elétrico da fonte, a probabilidade da molécula absorver radiação é nula.

Pelo fato das moléculas de azocorantes cessarem a absorção da luz laser mediante a orientação de seus momentos de dipolo, uma maior quantidade de fótons estará disponível para excitar as cadeias de PPV, e isso se refletirá em um incremento da emissão do polímero^[53]. Assim, enquanto absorvem a radiação, as moléculas de corantes estão agindo como uma espécie de filtro atenuador para a fonte de excitação. No entanto, à medida que ocorre a foto-isomerização e a orientação dos momentos de dipolo dessas moléculas numa direção perpendicular à orientação do campo elétrico da excitação, a emissão do PPV se torna mais intensa e nítida.

Por inspeção da Figura 19, pode-se observar que, após o mesmo intervalo de tempo de irradiação, o filme de PPV/Amarelo de Nitrazina teve uma intensificação da PL de três vezes, enquanto para o PPV/Laranja 2 a intensificação foi de oito vezes. O aumento diferenciado para cada azocorante na matriz polimérica de PPV pode estar relacionado com a velocidade do azocorante em sofrer os processos de isomerização, ou pode estar ligado aos diferentes volumes livres da molécula do corante na matriz polimérica, o que pode acarretar em uma limitação de espaço para o azocorante se mover, assim dificultando o processo de isomerização^[41].

No artigo de Laureto e colaboradores^[10], outro fator considerado para explicar esse incremento na intensidade de PL foi a degradação das moléculas de corantes incorporados nas cadeias poliméricas de PPV. Efeitos semelhantes foram observados em sistemas de PDAC/CR utilizados na fabricação de grades de relevos^[54-55]. Esse efeito foi levado em conta porque, nas amostras analisadas no referido trabalho, visualizou-se uma descoloração “*photobleaching*” na região foto irradiada, o que suscitou a hipótese de uma possível degradação causada pela irradiação. No entanto, nenhuma das amostras submetidas a foto irradiação no presente trabalho apresentou tal descoloração. Apesar de na Figura 20 ser nítida uma mudança espectral para as amostras de PPV/azocorantes, principalmente na região de maiores comprimentos de onda que deve estar relacionada predominantemente à emissão das moléculas de corante, parece que, neste caso, a

degradação não deve ser o efeito predominante. Assim, mesmo que seja considerado um processo de degradação do corante em virtude da foto irradiação, a foto isomerização dos grupos azo está sendo entendida como fator predominante para a intensificação da PL. Essa atribuição é baseada principalmente no fato, constatado nos resultados apresentados na Figura 21, de que a variação em intensidade da PL nos filmes de PPV/azocorantes é um processo reversível.

A Figura 21a mostra os espectros de PL em função do tempo de foto-irradiação e, a intensidade de PL, após o período de uma hora, dá indícios de saturação. Nesta situação, a maioria das moléculas do azocorante está com seu momento de transição orientado perpendicularmente à direção do vetor campo elétrico da fonte de irradiação e, localmente, sua absorção óptica é minimizada.

Para não ter alteração no ponto que sofreu irradiação e não existir interferência externa, a amostra foi deixada na montagem experimental em vácuo de 10^{-5} Torr em uma sala escura por sete dias. Neste período as moléculas de azocorantes podem sofrer termo-isomerização e com isso ficar com seu momento de dipolo sem orientação preferencial (ou seja, distribuídos espacialmente de maneira aleatória). Isso permitiria que, com um novo processo de foto-irradiação com luz linearmente polarizada, a intensidade de PL voltasse a crescer. Tal efeito ocorreu efetivamente, como visualizado na Figura 21b – a PL tem uma intensificação similar àquela do processo de irradiação anterior, até chegar a uma nova saturação. Portanto, os dados mostrados na Figura 21 deixam claro que se trata de um processo reversível e, com isso, pode-se argumentar que a intensificação do sinal de PL do PPV é predominantemente decorrente da foto-isomerização das moléculas de azocorantes. Pode-se perceber, no entanto, que no segundo processo de foto irradiação, a saturação se dá depois de um intervalo de tempo menor que o observado durante o primeiro processo. Isso pode ter sido causado, a princípio, por diferentes efeitos, ou ser o resultado de uma combinação dos mesmos. O primeiro é que, mesmo depois de um período de relaxação de sete dias, algumas moléculas de azocorantes ainda persistiram em sua configuração orientada pela primeira foto-irradiação. O segundo efeito seria que, antes do primeiro processo de foto-irradiação, as moléculas de azocorante já estariam com uma orientação preferencial (paralela à orientação do campo elétrico do laser). Assim, uma maior quantidade de luz seria absorvida pelas moléculas do azocorante, fazendo com que a intensidade de PL do PPV fosse menor no início do processo de foto-irradiação. Isso levaria a

uma maior intensificação da PL do que no segundo processo, considerando que, após o período de sete dias em que o filme ficou armazenado no escuro, as moléculas de azocorantes não adquiriram nenhuma orientação preferencial. Finalmente, o sinal mais intenso de PL do PPV no início do segundo processo de foto-irradiação pode estar relacionado à degradação de parte das moléculas do azocorante, as quais deixariam de absorver radiação em sua região característica do espectro eletromagnético, atenuando com isso o “efeito filtro” com relação ao sinal do PPV.

Com o objetivo de separar o efeito de intensificação da PL do efeito da foto isomerização do azocorante, foram constituídas amostras de filmes finos de PDAC/Corantes, uma vez que o polímero PDAC é opticamente inerte na região do visível, servindo somente como matriz para a dispersão do corante em estado sólido.

Foram analisadas amostras de PDAC/Indigo Carmim e de PDAC/Laranja 2, através de medidas de absorbância polarizada, após processo de foto-irradiação com luz linearmente polarizada. Antes da realização da absorbância polarizada, a amostra foi submetida a uma hora de irradiação laser com o campo elétrico orientado na horizontal (com relação ao sistema de referência do laboratório), como indicado na Figura 24. Esse processo de irradiação na orientação horizontal faz com que as moléculas de azocorante se orientem preferencialmente na vertical (isto é, perpendicularmente à direção do campo elétrico da excitação). A fonte luminosa usada nas medidas de absorbância polarizada tem o campo elétrico orientado na vertical. Assim, ao término do processo de foto-irradiação, nesta configuração, a amostra contendo azocorante (Laranja 2) deve ter sua absorbância máxima. Já para a amostra com o corante Indigo Carmim não se espera qualquer mudança de orientação, como indicado na Figura 25.

Figura 24 – Ilustração da montagem experimental para irradiação e absorbância polarizada.

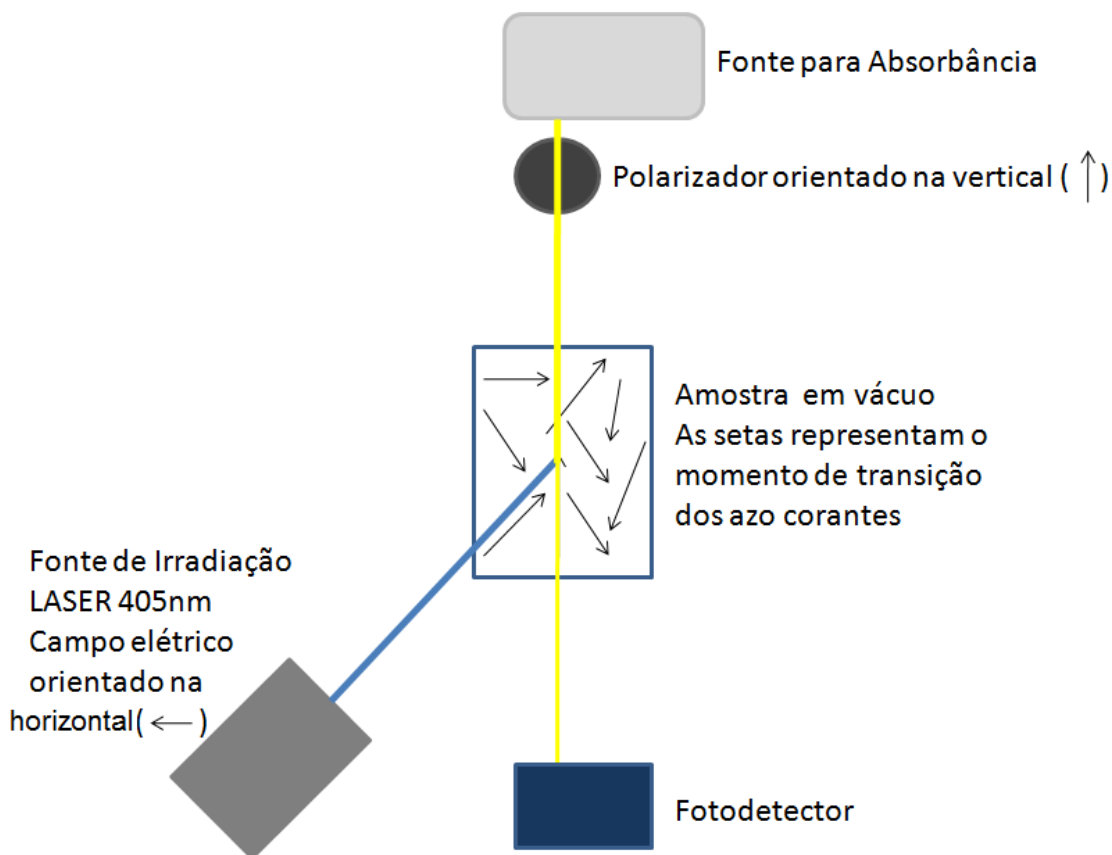
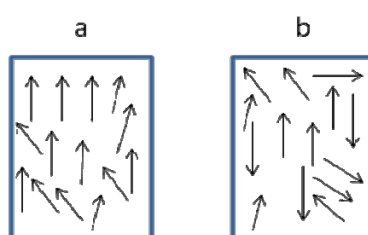


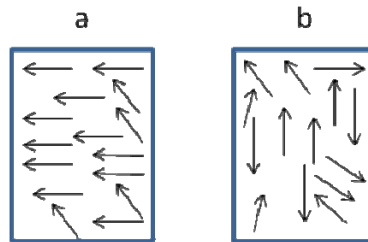
Figura 25 – Representação dos momentos de dipolo de transição das moléculas de corantes após a preparação das amostras: (a) PDAC/azocorante e (b) PDAC/corante.



Em seguida, o laser foi girado em 90° de modo que o seu vetor campo elétrico agora assumiu a orientação vertical, e nesta posição irradia-se as amostras novamente pelo período de uma hora. Devido aos ciclos de fotoisomerização, após a segunda irradiação as moléculas devem novamente se orientar perpendicularmente (ou seja, na direção horizontal), os momentos de

transição das amostras de PDAC/azocorante e PDAC/corante sendo orientados segundo a representação da Figura 26.

Figura 26 – Representação dos momentos de dipolo de transição das moléculas de corantes depois da irradiação com Laser girado de 90° das amostras: (a) PDAC/azocorante e (b) PDAC/corante.

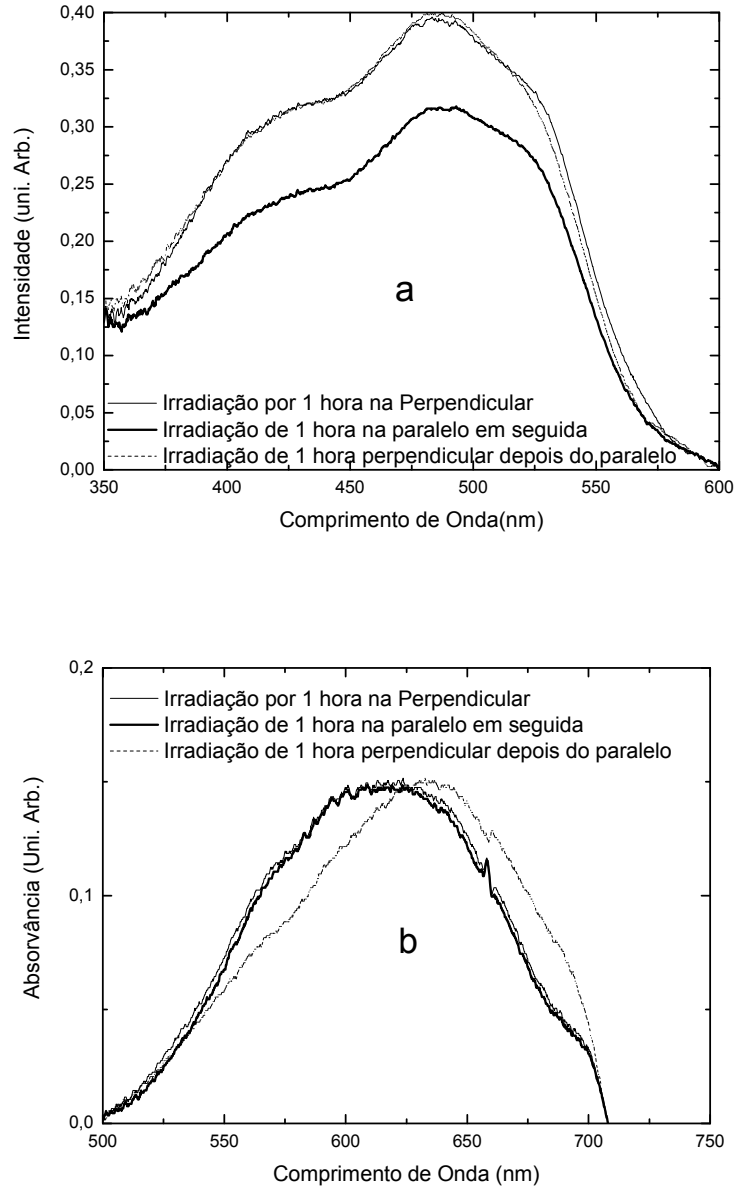


Ao término deste processo, é novamente obtida a medida de absorvância polarizada (luz verticalmente polarizada), o que deve resultar numa absorvância menor para o caso da amostra com azocorante.

Para finalizar a análise, novamente o laser é posto na posição inicial (com seu campo elétrico orientado na horizontal) e feita uma nova irradiação para as moléculas de azocorantes contidas na amostra voltarem à orientação vertical, como mostrado na Figura 25.

Os resultados dessa sequência de medidas de absorvância polarizada nas diferentes orientações de foto-irradiação são mostrados na Figura 27.

Figura 27 – Absorbância polarizada dos filmes (a) PDAC/Laranja 2 e (b) PDAC/Indigo Carmim.



Para obter uma análise quantitativa foi computada a intensidade integrada para cada gráfico da Figura 27 e os dados foram organizados na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**

Tabela 3 – Intensidade integrada extraída dos espectros da Figura 27.

Amostras	Intensidade integrada 1° gráfico (Uni. Arb.)	Intensidade integrada 2° gráfico (Uni. arb.)	Intensidade integrada 3° gráfico (Uni. arb.)
PDAC/Laranja 2 (azocorante)	≈62	≈49	≈62
PDAC/Indigo Carmim (corante)	≈18	≈18	≈18

A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** mostra claramente que ao girar o laser em 90°, a amostra de PDAC/azocorante tem uma queda na intensidade integrada, de acordo como o resultado esperado devido ao processo de orientação das moléculas através dos ciclos de foto-isomerização. Quando o laser volta à posição inicial a intensidade integrada volta a crescer até a intensidade inicial. Já para a amostra contendo PDAC/corante não é observada nenhuma alteração nas curvas de absorbância polarizada, o que indica que as variações de absorbância obtidas na amostra anterior são devidas exclusivamente ao processo de foto-isomerização.

7 CONCLUSÃO

Neste trabalho foram investigados os efeitos da irradiação de luz linearmente polarizada produzida por um laser sobre as propriedades de emissão de filmes finos de PPV. Estes filmes foram produzidos pela técnica de automontagem, utilizando como composto catiônico o polímero precursor PTHT, e como composto aniônico corantes contendo terminações com o grupo Sulfonato RSO_3^- . Esse método de produção permite a conversão térmica do filme para o PPV com temperaturas e intervalos de tempo substancialmente menores que o método convencional. Dentre os corantes utilizados, alguns continham o grupo azo em sua estrutura molecular; grupo este que pode sofrer um processo de isomerização através da incidência de luz. Nestes filmes de PPV contendo azocorantes, a intensidade da PL foi intensificada quando os mesmos foram submetidos à irradiação com luz proveniente de um laser. Foi constatado, porém, que tanto o incremento em intensidade, quanto o intervalo de tempo em que esse incremento é desenvolvido, dependem da estrutura química do azocorante. Pode-se observar que a intensificação da PL é um processo reversível, o que permitiu correlacionar esse efeito com o processo de fotoisomerização das moléculas contendo o grupo azo. A fotoisomerização foi testada adicionalmente em amostras onde as moléculas do corante ficaram dispersas em uma matriz polimérica sólida opticamente inerte (PDAC). Como esperado, a absorbância dos filmes de PDAC/azocorantes, após irradiados com laser linearmente polarizado, apresentou uma dependência com a direção de polarização da luz.

No entanto, observou-se também que a reversibilidade do efeito de intensificação da PL não foi completa. Isso pode ter sido causado por diversos fatores: o tempo em que a amostra permaneceu protegida da incidência de luz não foi suficiente para a relaxação completa das moléculas de azocorantes que sofreram a isomerização; a quantidade de moléculas de azocorantes inicialmente alinhadas com a direção de polarização do laser foi maior que a existente no início do segundo processo de fotoirradiação; uma parcela das moléculas de azocorantes é degradada ao longo do processo de fotoirradiação. De qualquer modo, os dados adquiridos ao longo deste estudo demonstraram claramente que o incremento de intensidade de

PL de filmes PPV/azocorantes, quando fotoirradiados com luz linearmente polarizada, é provocado principalmente pelo processo de isomerização e fotoalinhamento das moléculas contendo azocorantes.

Neste sentido, a intensidade de luz emitida por filmes de PPV/azocorantes pode ser modulada através do controle da dose de fotoirradiação aplicada ao filme. Um trabalho adicional que poderá ser realizado para permitir o controle dessa modulação é o de testar diferentes azocorantes na matriz polimérica de PPV, averiguando o tempo de fotoirradiação necessário para a saturação do sinal de PL, e a magnitude de intensificação gerada por esse processo. O fotoalinhamento dos azocorantes poderia ser desfeito através da incidência de luz circularmente polarizada, permitindo uma relaxação mais rápida do sistema para sua condição inicial. Com isso, possivelmente os efeitos de degradação provocados pela fotoirradiação poderiam ser mais bem avaliados.

REFERÊNCIAS

1. Zhang, W., et al., RAFT-mediated one-pot aqueous emulsion polymerization of methyl methacrylate in presence of poly(methacrylic acid-co-poly(ethylene oxide) methacrylate) trithiocarbonate macromolecular chain transfer agent. *Polymer*, 2013. 54(8): p. 2011-2019.
2. Giotto Pereira, C., et al. Estudo de Novos Polímeros Biodegradáveis para a Aplicação no Segmento de Utilidades Domésticas. in Congresso de Pesquisa e Extensão da Faculdade da Serra Gaúcha. 2013.
3. Ali, M.I., et al., Isolation and molecular characterization of polyvinyl chloride (PVC) plastic degrading fungal isolates. *Journal of basic microbiology*, 2013.
4. Fernandes, R.V., et al., Correlation between emission and structural properties of poly(p-phenylene vinylene) thin films. *Synthetic Metals*, 2013. 170(0): p. 25-30.
5. dos Reis, G.A., et al., DFT and experimental infrared study on electrochemically synthesized poly(3-methylthiophene) (P3MT). *Journal of Molecular Structure*, 2013. 1036(0): p. 102-106.
6. Dalkiranis, G.G., et al., Annealing temperature effects on the azodye photoisomerization processes of layer-by-layer self-assembled poly(p-phenylenevinylene)/Congo red thin films. *Journal of Luminescence*, 2013. 134(0): p. 842-846.
7. da Silva, M.A.T., et al., Optically active vibrational modes of PPV derivatives on textile substrate. *Journal of Luminescence*, 2013. 134(0): p. 374-384.
8. da Silva, M.A.T., et al., Optically active vibrational modes in the photoluminescence line shape of BDMO-PPV films. *Journal of Luminescence*, 2011. 131(10): p. 2189-2194.
9. dos Reis, G.A., et al., Analysis of optical properties of poly(3-methylthiophene) (P3MT) electrochemically synthesized. *Synthetic Metals*, 2011. 161(3-4): p. 340-347.
10. Laureto, E., et al., Laser irradiation effects on the optical properties of layer-by-layer PPV/Congo Red thin films. *Synthetic Metals*, 2011. 161(1-2): p. 87-91.
11. Marletta, A., et al., Rapid Conversion of Poly(p-phenylenevinylene) Films at Low Temperatures. *Advanced Materials*, 2000. 12(1): p. 69-74.
12. He, J.A., et al., Photochemical behavior and formation of surface relief grating on self-assembled polyion/dye composite film. *Journal of Physical Chemistry B*, 2000. 104(45): p. 10513-10521.

13. Thieghi, L.T., et al., Phenomenological analysis of the light intensity dependence of the photoalignment process in azo-containing polymeric films. *Physical Review E*, 2006. 74(1): p. 011802.
14. Mendes, A.A., H.F.d. Castro, and R.d.L. Giordano, Screening of organic supports and activation protocols for immobilization and stabilization of lipase from *Thermomyces lanuginosus*. *Química Nova*, 2013. 36(2): p. 245-251.
15. Silva, I.F.L.D.e.M.A.T.d., *Polímeros Semicondutores*. 1ª Edição ed, ed. E.L.d. Física. 2012, São Paulo. 115.
16. SÃO POLÍMEROS, O., INTRODUÇÃO AOS PLÁSTICOS.
17. Bento, D.C., et al., Optical and electrical characteristics of poly(3-alkylthiophene) and polydiphenylamine copolymers: Applications in light-emitting devices. *Synthetic Metals*, 2012. 162(24): p. 2433-2442.
18. Ferrão, M.F., C. Correa, and B. Vacaro. APLICAÇÃO DE CARTAS DE CONTROLE MULTIVARIADAS PARA O CONTROLE DE QUALIDADE DE BLENDA BIODIESEL/DIESEL. in II Workshop em Sistemas e Processos Industriais. 2013.
19. Bergamaski, F.d.O.F., UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA DEPARTAMENTO DE QUÍMICA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA. 2010.
20. Bradley, D.D.C., Precursor-route poly(p-phenylenevinylene): polymer characterisation and control of electronic properties. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1987. 20.
21. Paterno, L.G., L.H.C. Mattoso, and O. Oliveira Jr, Filmes poliméricos ultrafinos produzidos pela técnica de automontagem: preparação, propriedades e aplicações. *Quim. Nova*, 2001. 24(2): p. 228-235.
22. Travain, S.A., Caracterização elétrica, óptica e morfológica de filmes de polianilina para aplicações em dispositivos, Universidade de São Paulo.
23. Cazati, T., Efeito da fotocondução em diodos com camada ativa de derivados de poli (p-fenileno vinileno)(PPV). São Carlos, 2008.
24. Yamauchi, E.Y., Síntese de poli (p-fenileno vinileno) s alcóxilados e sua aplicação em diodos emissores de luz e em sensores de gases. 2006, Universidade de São Paulo.
25. Hümmelgen, I.A., L.S. Roman, and J.R.d. Lima, Polímeros conjugados como camada ativa de diodos emissores de luz e fotodetectores. *Polímeros*, 1998. 8: p. 55-63.
26. Coral, W.A.C. and S.U. Riveros, Celdas solares orgánicas, una perspectiva hacia el futuro. *ELEMENTOS*, 2013. 2(2).

27. Melo, R.M., et al., Formação e caracterização óptica de filmes automontados de POMA/PPV. *Química Nova*, 2003. 26: p. 177-180.
28. Oliveira, G.A.R., et al., Chlorination treatment of aqueous samples reduces, but does not eliminate, the mutagenic effect of the azo dyes Disperse Red 1, Disperse Red 13 and Disperse Orange 1. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 2010. 703(2): p. 200-208.
29. Holme, I., Sir William Henry Perkin: a review of his life, work and legacy. *Coloration Technology*, 2006. 122(5): p. 235-251.
30. Nei de Freitas, J., et al., Solar module using dye-sensitized solar cells with a polymer electrolyte. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2008. 92(9): p. 1110-1114.
31. Agnaldo, J.S., J.C. Cressoni, and G.M. Viswanathan, Universal aspects of photocurrent-voltage characteristics in dye-sensitized nanocrystalline photoelectrochemical cells. *Physical Review B*, 2009. 79(3): p. 035308.
32. Stergiopoulos, T. and P. Falaras, Minimizing Energy Losses in Dye-Sensitized Solar Cells Using Coordination Compounds as Alternative Redox Mediators Coupled with Appropriate Organic Dyes. *Advanced Energy Materials*, 2012. 2(6): p. 616-627.
33. Li, H., et al., Organic dyes incorporating N-functionalized pyrrole as conjugated bridge for dye-sensitized solar cells: Convenient synthesis, additional withdrawing group on the π -bridge and the suppressed aggregation. *Dyes and Pigments*, 2013. 99(3): p. 863-870.
34. B. Rostirolla, E.L., M. A. T. da Silva, H. de Santana, I. F. L. Dias, J. L. Duarte, Influence of TiO₂ nanoparticles on the optical and structural properties of PPV thin films converted at low temperatures. *eXPRESS Polymer Letters*, 2013. 7: p. 6.
35. Salvador, É.d.L., Desdobrando características e propriedades apresentadas por azocorantes e sua utilização na fabricação de filmes nanoestruturados com aplicações ópticas., in *Química*. 2012, Faculdades Oswaldo Cruz: São Paulo. p. 73.
36. Saron, C., et al., Effects of bismuth vandate and anthraquinone dye on the photodegradation of polycarbonate. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2007. 18: p. 900-910.
37. Marye Anne Fox, J.K.W., *Organic Chemistry*. 3 ed, ed. J.a.B. Publishers. 2004, Mississauga.
38. Zouheir Sekkat, W.K., *Photoreactive Organic Thin Films*, ed. E. Science. 2002, San Diego.
39. Barros, D.S.d., Estudo Espectroscópico e Morfológico de Filmes Automontados de Azocompostos, in *Físico-Química*. 2006, UNICAMP: Campinas. p. 102.

40. Boni, L.D., Não Linearidade Óptica em Azocompostos. 2004, Universidade de São Paulo: São Carlos.
41. Oliveira, M.G.d., Estudo de propriedades de polímeros através de sondas fotocromáticas, in Instituto de Química. 1992, Universidade Estadual de Campinas: Campinas, SP.
42. Zucolotto, V., Compósitos Poliméricos Nanoestruturados de Azocorantes, Ftalocianinas e Polímeros Luminescentes, in Instituto de Física de São Carlos. 2003, USP: São Carlos. p. 112.
43. Valeur, B., Molecular Fluorescence Principles and Applications, ed. W.-V.V. GmbH. 2001, Weinheim.
44. Sakurai, J.J., Modern quantum mechanics. Revised ed. 1994, Los Angeles: Copyright.
45. Merzbacher, E., Quantum Mechanics. Second edition ed. 1970, New York and London: John Wiley & Sons, Inc.
46. Decher, G. and J.D. Hong. Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process, 1 consecutive adsorption of anionic and cationic bipolar amphiphiles on charged surfaces. in Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia. 1991: Wiley Online Library.
47. Aggarwal, N. and T. Groth, Multilayer films by blending heparin with semi-synthetic cellulose sulfates: Physico-chemical characterisation and cell responses. Journal of Biomedical Materials Research Part A, 2014.
48. Decher, G., J. Hong, and J. Schmitt, Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process: III. Consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charged surfaces. Thin solid films, 1992. 210: p. 831-835.
49. Oliveira, F.A.C.d., Efeito de temperaturas nas propriedades vibrônicas dos polímeros conjugados., in Física. 2004, Universidade Federal de Minas Gerais: Uberlândia.
50. Jensen, B.H.C.a.K.F., Electromigration of aluminum cathodes in polymer-based electroluminescent devices. Appl. Phys. Lett., 1996. 69.
51. Laureto, E., et al., Thickness effects on the optical properties of layer-by-layer poly(p-phenylene vinylene) thin films and their use in energy-modulated structures. Current Applied Physics, 2012. 12(3): p. 870-874.
52. Yildiz, I., E. Deniz, and F.M. Raymo, Fluorescence modulation with photochromic switches in nanostructured constructs. Chemical Society Reviews, 2009. 38(7): p. 1859-1867.
53. Gfroerer, T.H., Photoluminescence in Analysis of Surfaces and Interfaces, ed. J.W.S. Ltd. 2000, Chichester.

54. Constantino, C.J.L., et al., Raman microscopy and mapping as a probe for photodegradation in surface relief gratings recorded on layer-by-layer films of congo red/polyelectrolyte. *Applied Spectroscopy*, 2002. 56(2): p. 187-191.
55. Bian, S., et al., Large photoinduced birefringence in azo dye/polyion films assembled by electrostatic sequential adsorption. *Advanced Materials*, 2000. 12(16): p. 1202-1205.

ANEXO

ANEXO A

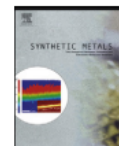
Artigos publicados no Período de Realização do Mestrado

Synthetic Metals 162 (2012) 2433–2442



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Synthetic Metals

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

Optical and electrical characteristics of poly(3-alkylthiophene) and polydiphenylamine copolymers: Applications in light-emitting devices

D.C. Bento^a, E.C.R. Maia^a, T.N.M. Cervantes^a, R.V. Fernandes^b, E. Di Mauro^b, E. Laureto^b, M.A.T. da Silva^b, J.L. Duarte^b, I.F.L. Dias^b, H. de Santana^{a,*}

^a Depto. de Química, Universidade Estadual de Londrina, 86051-990 Londrina, PR, Brazil

^b Depto. Física, Universidade Estadual de Londrina, 86051-990 Londrina, PR, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 11 October 2012

Received in revised form

26 November 2012

Accepted 6 December 2012

Available online 4 January 2013

Keywords:

Poly(alkylthiophenes)

Copolymers

Raman

EPR

Photoluminescence

ABSTRACT

In this work, poly(3-methylthiophene) (P3MT) or poly(3-octylthiophene) (P3OT) films were synthesized electrochemically with polydiphenylamine (PDFA), in layers and blended copolymers, in non-aqueous media through the oxidation of the monomers, using a standard three-electrode cell in acetonitrile with 0.100 mol L^{-1} LiClO₄. The polymeric thin films were deposited on platinum plates for optimal quality control of the process. The electrochemical behaviors of as-prepared and partial dedoped films obtained by these methods was verified by cyclic voltammetry (CV) and have been characterized by UV–vis reflectance, resonance Raman, electron paramagnetic resonance (EPR) and photoluminescence (PL) spectroscopy. Based on data obtained by UV–vis reflectance spectroscopy, it was possible to characterize the chemical species in the polymer matrix using the resonant Raman method. Both Raman and PL spectra results led to the characterization of three structures (aromatic, semi-quinone and quinone forms of thiophene rings) which formed the homopolymers and copolymers chain. The EPR measurements were taken to quantify the semi-quinone species stabilization at 298 and 77 K temperatures. The ionization potential (I_p), electron affinity ($E.A.$) and gap energy (E_g) parameters were determined based on the technical analyses carried out.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.





Current Applied Physics


Volume 12, Issue 3, May 2012, Pages 870–874



Thickness effects on the optical properties of layer-by-layer poly(*p*-phenylene vinylene) thin films and their use in energy-modulated structures

E. Laureto^a, , , M.A.T. da Silva^a, R.V. Fernandes^a, J.L. Duarte^a, I.F.L. Dias^a, A. Marletta^b

[Show more](#)

<http://dx.doi.org/10.1016/j.cap.2011.11.023> 

 Get rights and content



Correlation between emission and structural properties of poly(p-phenylene vinylene) thin films

R.V. Fernandes^a, M.A.T. da Silva^a, I.F.L. Dias^a, J.L. Duarte^a, H. de Santana^b, E. Laureto^{a,*}

^a Departamento de Física, Centro de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Londrina, 86051-990 Londrina, PR, Brazil

^b Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Londrina, 86051-990 Londrina, PR, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 25 April 2012

Received in revised form 18 August 2012

Accepted 4 March 2013

Keywords:

Conjugated polymers

Thin films

Photoluminescence spectroscopy

Optical properties

Energy transfer

ABSTRACT

In this work we used different methods and parameters of deposition in order to obtain thin films of poly(p-phenylene vinylene) (PPV) with different structural properties. These properties were characterized by measurements of absorbance, Raman scattering, and photoluminescence (PL) as a function of temperature. The analysis of experimental data allowed us to observe the dependence of optical spectra with the effective conjugation length and the interaction between the polymer chains. In particular, we were able to correlate the dependence of the PL line shape with temperature and the values of emission anisotropy factor of the films with the intra and interchains energy migration processes. These results led us to conclude that such processes are essential ingredients for a proper analysis of the optical response of thin films of conjugated polymers.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

J Mater Sci: Mater Electron

DOI 10.1007/s10854-013-1571-x

Photoluminescence and Raman spectroscopy studies of the photodegradation of poly(3-octylthiophene)

Danielly Cristina Bento · Elaine Cristina Rodrigues Maia ·

Ricardo Vignoto Fernandes · Edson Laureto ·

Guy Louarn · Henrique de Santana

Received: 11 September 2013 / Accepted: 25 October 2013

© Springer Science+Business Media New York 2013

ANEXO B

Trabalhos Publicados em Anais de Eventos

1. SAWATA, M. F., Luiz Carlos Poças, **FERNANDES, R. V.**, Bruno Rostirolla, Laureto, E., Henrique de Santana
Laser irradiations effects on the optical properties of PPV/synthetic dyes thin films converted at low temperatures In: XXXVI ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, 2013, Águas de Lindóia.
XXXVI ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA. , 2013.
2. **FERNANDES, R. V.**, Marco Aurélio Toledo da Silva, Bruno Rostirolla, Helder S. Anizelli, Laureto, E.
Correlação entre a técnica de anisotropia de emissão e os processos de transferência de energia em filmes finos de Poli(p- fenileno vinileno) In: XVII Semana da Física I Workshop em Ciência Forense do Paraná, 2012, Londrina.
XVII Semana da Física I Workshop em Ciência Forense do Paraná. , 2012.
3. **FERNANDES, R. V.**, da Silva, M.A.T., Dias, I. F. L., Duarte, J.L., Edson Laureto, Henrique de Santana
Correlation between energy migration processes and emission anisotropy in poly(p-phenylene vinylene) thin films In: XXXV ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, 2012, Águas de Lindóia.
XXXV ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA. , 2012.
4. SAWATA, M. F., OLIVEIRA, A. F. C., Luiz Carlos Poças, LAURETO, E., Marco Aurélio Toledo da Silva, Bruno Rostirolla, **FERNANDES, R. V.**
PROPRIEDADES ÓPTICAS DE FILMES NAMOMÉTRICOS DE PPV+CORANTES CONVERTIDOS EM BAIXAS TEMPERATURAS In: 2ª Conferência de Física da Comunidade de Países de Língua Portuguesa, 2012, Rio de Janeiro.
2ª Conferência de Física da Comunidade de Países de Língua Portuguesa. , 2012.
5. SAWATA, M. F., OLIVEIRA, A. F. C., Luiz Carlos Poças, LAURETO, E., Marco Aurélio Toledo da Silva, Bruno Rostirolla, **FERNANDES, R. V.**
PROPRIEDADES ÓPTICAS DE FILMES NAMOMÉTRICOS DE PPV+CORANTES CONVERTIDOS EM BAIXAS TEMPERATURAS In: 2ª Conferência de Física da Comunidade de Países de Língua Portuguesa, 2012, Rio de Janeiro.
2ª Conferência de Física da Comunidade de Países de Língua Portuguesa. , 2012.