



**UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA**

GISELE ALVES DOS REIS

**ANÁLISE DAS PROPRIEDADES ÓTICAS DO POLI(3-
METILTIOFENO) (P3MT) SINTETIZADO
ELETROQUIMICAMENTE**

Londrina
2009

GISELE ALVES DOS REIS

**ANÁLISE DAS PROPRIEDADES ÓTICAS DO POLI(3-
METILTIOFENO) (P3MT) SINTETIZADO
ELETROQUIMICAMENTE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação, em Física da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Ivan Frederico Lupiano Dias

Londrina
2009

GISELE ALVES DOS REIS

**ANÁLISE DAS PROPRIEDADES ÓTICAS DO POLI(3-
METILTIOFENO) (P3MT) SINTETIZADO
ELETROQUIMICAMENTE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação, em Física da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Física.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Ivan Frederica Lupiano Dias
Universidade Estadual de Londrina

Prof. Dr. Henrique de Santana
Universidade Estadual de Londrina

Prof. Dr. Sidney Alves Lourenço
Universidade Federal de Uberlândia

Londrina, 31 de Agosto de 2009.

À Deus que tem me transformado...
Aos meus pais, Nelson e Helena, pelo carinho com o
qual sempre posso contar.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao meu orientador, pois sem ele a qualidade deste trabalho e a formação desta mestranda estariam comprometidos. Agradeço pela dedicação, por ter me aceitado como aluna de mestrado, pela paciência e pelos diversos puxões de orelha merecidos.

Ao professor Henrique pelo ensinamento na área de química.

Ao Laboratório de Óptica e Optoeletrônica pela utilização do espaço físico e da infra-estrutura para a obtenção dos espectros de absorção e de fotoluminescência, essenciais para este trabalho. E também a todos que fazem parte dele, pois contribuíram direta ou indiretamente com a realização deste trabalho. Especialmente às meninas Franciele e Daniele pela amizade e pela companhia.

Ao Departamento de Química da UEL pela utilização de seus laboratórios, o que foi indispensável para obtenção das amostras. Também, pela utilização do Espectrômetro de FTIR, cujos resultados auxiliaram na caracterização estrutural das amostras.

Ao Laboratório de Fluorescência e Ressonância Paramagnética Eletrônica (LAFLURPE), pela utilização do espectrômetro de EPR. E também ao Prof. Dr. Eduardo Di Mauro, pelo seu tempo e paciência na obtenção dos espectros de EPR.

Ao Prof. Dr. Edson Laureto pela dedicação e auxílio importantíssimos no Laboratório de Ótica e Opoeletrônica.

Ao Marco Aurélio por sua presteza e pela ajuda constante, tanto nos assuntos mais simples como nos mais impossíveis, muito obrigada.

Ao Eralci Therézio pelas discussões que contribuíram muito para a composição deste trabalho e por ter compartilhado cada descoberta que tem feito.

Aos colegas de turma David Simeão, Ricardo Floriano, Leonardo Dias e tantos outros que me ajudaram muito com as disciplinas.

Gostaria de agradecer também à diretoria do Museu de Ciências de Tecnologia da UEL pelo incentivo e aos estagiários pela companhia e pela amizade.

Gostaria de agradecer aos meus pais pelo amor, apoio e incentivo. E também ao Herick que tem tornado meus sonhos a cada dia mais próximos.

E por fim, agradeço a Jesus Cristo, cujo amor me faz querer viver melhor a cada dia.

"O que agora vemos é como uma imagem imperfeita num espelho embaçado, mas depois veremos face a face. Agora o meu conhecimento é imperfeito, mas depois conhecerei perfeitamente, assim como sou conhecido por Deus"

(1Co 13:12)

REIS, Gisele Alves dos. **Análise das Propriedades Óticas do Poli(3-metiltiofeno) (P3MT) Sintetizado Eletroquimicamente**. 2009. 149f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2009.

RESUMO

Os semicondutores orgânicos possuem características físicas bastante parecidas com as dos semicondutores inorgânicos, podendo ser utilizados na fabricação de LEDs, células fotovoltaicas e lasers. Os polímeros semicondutores apresentam as seguintes vantagens sobre os semicondutores inorgânicos: (a) maior flexibilidade e maleabilidade; (b) a possibilidade e facilidade de realizar pequenas mudanças estruturais no monômero do polímero de forma a alterar as propriedades físicas e químicas; (c) a simplicidade das técnicas de fabricação e (d) o baixo custo de produção. Dentre os poli(3-alkiltiofenos) (P3AT), o poli(3-metiltiofeno) (P3MT) tem potencialidade como dispositivo emissor de luz. Politiofenos e derivados tem uma boa estabilidade química em condições ambientais, produzindo assim interfaces estáveis com eletrodos metálicos comumente utilizados em eletrônica. O P3MT foi sintetizado eletroquimicamente através da oxidação do monômero, 3-metiltiofeno, utilizando uma cela com três eletrodos e uma solução constituída do monômero e do eletrólito LiClO_4 ou Et_4NBF_4 em acetonitrila. Os filmes poliméricos foram depositados sobre os substratos condutores transparentes de óxido de estanho dopado com flúor (FTO). Como eletrodo auxiliar foi utilizado uma placa de platina e como eletrodo de referência foi utilizado Ag/AgCl . Os filmes foram analisados por espectroscopia no infravermelho (FTIR), ressonância paramagnética eletrônica (EPR), espectroscopia de absorção por refletância no ultravioleta-vísivel (UV-VIS) e espectroscopia de fotoluminescência (PL). Os espectros de FTIR apresentaram as frequências características do P3MT e, juntamente com os resultados de EPR, possibilitaram caracterizar os portadores de carga e identificar estruturas benzênicas e quinônicas na formação das cadeias do P3MT devido à dopagem do material. Os espectros de absorção UV-Vis possibilitaram a obtenção do “gap” de energia médio do P3MT e apresentaram a banda de transição π - π^* e uma banda de bipólaron. Nos espectros de PL, com variação da potência de excitação e da temperatura, foram realizados estudos através de ajustes com gaussianas, considerando a forte probabilidade da existência de duas contribuições distintas de emissão na formação dos espectros. Estas duas contribuições foram atribuídas à emissão das cadeias mistas (gaussiana centrada em maior energia) e a emissão das cadeias benzênicas (gaussiana de menor energia) presentes no material polimérico formado.

Palavras-chave: Síntese eletroquímica. Fotoluminescência. Poli(3-metiltiofeno).

REIS, Gisele Alves dos. **Analysis of Optical Properties of the Poly(3-methylthiophene) (P3MT) Synthesized by Electrochemistry**. 2009. 149p. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2009.

ABSTRACT

Organic semiconductors have physical characteristics very similar to those of inorganic semiconductors, which can be used in the manufacture of LEDs, photovoltaic cells and lasers. Semiconductor polymers have the following advantages over inorganic semiconductors: (a) greater flexibility and malleability, (b) the possibility and easiness of perform small structural changes in the monomer of the polymer in order to change the physical and chemical properties, (c) the simplicity of the techniques of manufacture and (d) the low cost of production. Among the poly(3-alkylthiophenes) (P3AT), the poly(3-methylthiophene) (P3MT) has potential as a light emitter device. Polythiophene and derivatives has good chemical stability in environmental conditions, thereby producing stable interfaces with metal electrodes commonly used in electronics. The P3MT was synthesized electrochemically through the oxidation of monomer, 3-methylthiophene, using a three electrodes cell and a solution with monomer and electrolyte LiClO_4 or Et_4NBF_4 in acetonitrile. The polymeric films were deposited on transparent conductive substrates of fluorine tin oxide (FTO). A platinum sheet was used as auxiliary electrode and Ag/AgCl was used as reference electrode. The films have been analyzed by infrared spectroscopy (FTIR), electron paramagnetic resonance spectroscopy (EPR), UV-VIS absorption spectroscopy and the photoluminescence (PL). The FTIR spectra show the characteristic features of P3MT and, together with the results of EPR, allowed the characterization of the charge carriers and identify benzene and quinones in the formation of chains of P3MT due to doping of the material. The UV-Vis absorption spectra allowed to obtain the average gap energy of P3MT and presented the π - π^* transition band and a bipolaron band. In the PL spectra, with variation of excitation power and temperature, studies were performed through the fit with Gaussian functions, given the strong probability of the existence of two distinct contributions in the formation of emission spectra. These two contributions were assigned to the emission of mixed chains (Gaussian centered at higher energy) and emission of benzenoid chains (Gaussian of lower energy) in the formed polymeric material.

Keywords: Electrochemical synthesis. Photoluminescence. Poly(3-methylthiophene).

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1 – Algumas estruturas de polímeros [1.2].....	25
Figura 2.1 – Molécula de eteno com carbonos com hibridização sp^2 , onde a superposição dos orbitais p_z forma uma ligação π	29
Figura 2.2 – Diagrama de energia dos orbitais moleculares de uma ligação dupla entre carbonos [2.2]. Nas extremidades são representados os níveis de energia dos elétrons de dois carbonos e ao centro os elétrons que participam da ligação como aparece na figura 2.1	30
Figura 2.3 – Duas estruturas do benzeno. a) estrutura planar; b) orbitais p_z	31
Figura 2.4 – Representação do orbital molecular deslocalizado. a) estrutura planar; b) orbitais p_z sobrepostos.....	31
Figura 2.5 – Diagrama de bandas de energia de materiais isolantes, semicondutores e condutores. As regiões de energia permitida são: a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC). A região de energia proibida é denominada “gap” de energia (E_g) [2.3].....	32
Figura 2.6 – Bandas π e π^* da molécula de benzeno separadas por uma região de energia proibida (E_g) [2.6].....	33
Figura 2.7 – Nomes, fórmulas estruturais e “gap” de alguns polímeros conjugados [2.4]	34
Figura 2.8 – Diagrama de energia e respectivas estruturas do t-PA no estado fundamental degenerado [2.5].....	34
Figura 2.9 – Diagramas de bandas e respectivas estruturas do sóliton positivo, neutro e negativo no t-PA [2.5].....	35
Figura 2.10 – Diagrama de energia e estruturas benzênica e quinônica do politiofeno [2.5].....	36
Figura 2.11 – Diagrama de bandas com a formação de um pólaron elétron e um pólaron buraco [2.6]	37
Figura 2.12 – Segmento de politiofeno com a formação do éxciton devido à combinação de um pólaron elétron e um buraco [2.8]	37
Figura 2.13 – Níveis de energia dos pólarons, bipólarons e do éxciton singleto em um polímero com estado fundamental não degenerado [2.4].....	38

Figura 2.14 – “Gap” de energia nas representações da HOMO e LUMO, potencial de ionização (I_p) e afinidade eletrônica (E_a) em relação à energia do nível de vácuo, e energia de ligação do éxciton (E_b) [2.6].	39
Figura 2.15 – Diagramas de bandas de energia de polímeros conjugados. Com o aumento da dopagem surgem estados de pólaron, bipólaron e bandas de bipólaron que podem levar a um comportamento metálico.	39
Figura 2.16 – Estrutura aromática, defeito pólaron e bipólaron num seguimento de P3MT e diagramas de banda correspondentes	40
Figura 2.17 – Princípio de Franck-Condon, onde E_A é a energia de absorção, E_B a energia de emissão, r_0 a posição de equilíbrio e Δr o deslocamento nuclear	41
Figura 2.18 – Processos de absorção e emissão de um polímero conjugado [2.4]	43
Figura 2.19 – Diagrama de Perrin-Jablonski onde as setas retilíneas indicam processos envolvendo fótons e as onduladas envolvendo fônons. Na parte inferior mostramos exemplos de espectros de absorção, fluorescência e fosforescência [2.6]	44
Figura 2.20 – Transferência de energia de Föster entre moléculas com diferentes graus de conjugação [2.7].	45
Figura 2.21 – Curva de energia potencial da ligação e representação do movimento vibracional entre dois átomos nos primeiros níveis vibrônicos.	46
Figura 2.22 – Tipos de vibração de uma molécula de metano.	47
Figura 2.23 – Molécula de tiofeno com indicação das ligações C-C (verde), C-S (roxo), C-H (vermelho) e C=C (azul).	48
Figura 3.1 – (a) Poliheterocíclico, com $X = S$ ou O ou N , (b) e poliheterocíclico sem os heteroátomos, análogo a uma estrutura cis-(CH) _x .	49
Figura 3.2 – Molécula de tiofeno (monômero).	50
Figura 3.3 – Estrutura (a) benzênica e (b) quinônica do politiofeno	50
Figura 3.4 – Estrutura (a) benzênica e (b) quinônica do politiofeno, redesenhada sem o enxofre	51
Figura 3.5 – Diagrama esquemático de energia da estrutura do politiofeno sem os átomos de enxofre (parte conjugada) com as diferentes energias para as estruturas benzênica e quinônica.	51
Figura 3.6 – Exemplos da estrutura dos monômeros de 3AT com $n = 1, 6$ e 8 respectivamente	52

Figura 3.7 – Obtenção do “gap” através do espectro de absorção usando o método (a – contínuo em azul) com $E_g \cong 590\text{nm}$, usando o método (b – tracejado em preto) com $E_g \cong 610\text{nm}$ e usando o método (c – pontilhado em vermelho) com $E_g \cong 650\text{nm}$. [3.5 – com modificações].....	54
Figura 3.8 – Dependência da intensidade de fotoluminescência em função do comprimento da cadeia alquílica em números de átomos de carbono. [3.8]	55
Figura 3.9 – Espectros de PL do poli(3-dodeciltiofeno) (P3AT-12) com variação de temperatura de 30°C a 160°C [3.8]	56
Figura 3.10 – Dependência da intensidade de fotoluminescência em função da temperatura de P3ATs com 22, 12, 10 e 6 carbonos na cadeia alquílica 2. [3.8].....	57
Figura 3.11 – Poli(3-metiltiofeno)	58
Figura 3.12 – Mecanismo da síntese de poli(3-metiltiofeno) (P3MT)	59
Figura 3.13 – Estruturas poliméricas do P3MT associadas aos ânions A^- [3.10].....	61
Figura 3.14 – Processo de dopagem e desdopagem tipo P (a) e tipo N (b) da cadeia polimérica [3.9]	62
Figura 3.15 – Voltametria cíclica do P3MT. Durante o ciclo estão indicadas as cores devido ao eletrocromismo do material [3.7]	63
Figura 3.16 – Espectros de absorção do P3MT em função da concentração de dopante PF_6^- [3.13]	64
Figura 3.17 – Transições óticas entre banda π e π^* ($\hbar\omega_1$), banda π e banda de bipólaron mais alta ($\hbar\omega_2$), e banda π e banda de bipólaron mais baixa ($\hbar\omega_1$).....	65
Figura 3.18 – Espectro de luminescência in situ à temperatura ambiente do P3MT sintetizado com ClO_4^- sob vários potenciais aplicados: a) -0,8V, b) -0,4V, c) -0,2V, d) 0V, e) 0,2V, f) 0,4V, g) 0,7V [3.14].....	66
Figura 3.19 – Espectros FTIR do P3MT dopado com BF_4^- e não-dopado	67
Figura 4.1 – (a) Montagem experimental para síntese das amostras: 1 – Cella eletrolítica; 2 – Potenciostato; 3 – Computador para a aquisição de dados. (b) A cela eletrolítica: 4 – Eletrodo de trabalho; 5 – Eletrodo de referência; 6) – Eletrodo auxiliar	70

Figura 4.2 – Forma de onda triangular utilizada na voltametria cíclica	73
Figura 4.3 – Exemplo de voltamograma cíclico	74
Figura 4.4 – Fotografias dos filmes de P3MT: (a) Amostra sintetizada de P3MT sintetizada com Et ₄ NBF ₄ , com concentração de 0,01mol.L ⁻¹ de monômero no estado oxidado; (b) amostra sintetizada com Et ₄ NBF ₄ , com concentração de 0,01mol.L ⁻¹ de monômero no estado reduzido eletroquimicamente; (c) amostra sintetizada com Et ₄ NBF ₄ , com concentração de 0,01mol.L ⁻¹ de monômero no estado reduzido quimicamente; (d) amostra sintetizada com LiClO ₄ , com concentração de 0,03mol.L ⁻¹ de monômero no estado oxidado; (e) amostra sintetizada com LiClO ₄ , com concentração de 0,03mol.L ⁻¹ de monômero no estado reduzido quimicamente	77
Figura 4.5 – Fotografias dos filmes de P3MT: (a) amostra sintetizada com LiClO ₄ , com concentração de 0,03mol.L ⁻¹ de monômero no estado oxidado; (b) mesma amostra 4 meses depois	78
Figura 4.6 – Imagens de microscopia eletrônica com aumento de 10000x de amostras sintetizadas com (a) Et ₄ NBF ₄ e (b) LiClO ₄	80
Figura 4.7 – Esquema da técnica de PL com Laser de Ar ⁺ : 1 – Câmara de refrigeração do laser; 2 – Controlador do laser; 3 – Laser de Ar ⁺ ; 4 – Prismas; 5 – Filtro giratório de densidade neutra; 6 – “Chopper”; 7 – Sistema de vácuo; 8 – Compressor; 9 – Espelhos; 10 – Lente focalizadora; 11 – Criostato; 12 – Lente coletora; 13 – Monocromador; 14 – Motor de Passo; 15 – Fotomultiplicador de GaAs; 16 – Controlador de frequência do “Chopper”; 17 – Controlador de temperatura; 18 – Lock-in; e, 19- Sistema de aquisição de dados.....	81
Figura 4.8 – Espectrômetro de UV-VIS. (a) 1 – Suporte; 2 – Fibra Óptica; 3- Lâmpada de Tungstênio; 4 – Placa de aquisição; 5 – Computador. (b) Detalhe do suporte: 6 – Suporte da fibra ótica; 7 – Fibra ótica; 8 – Filme polimérico de P3MT sobre substrato de FTO	83
Figura 4.9 – Configuração básica de um Espectrômetro de EPR [4.6]	85

Figura 4.10 – Espectro de EPR de uma amostra de P3MT sintetizada com Et ₄ NBF ₄ . O espectro mostra a terceira e quarta linhas do marcador MgO:Mn ²⁺ e a linha do radical cátion da amostra ao centro. Também mostramos que ΔH é a diferença de campo entre a quarta linha do marcador e a linha referente ao radical livre	86
Figura 4.11 – Esquema do espectrômetro de FTIR	88
Figura 5.1 – Voltamograma cíclico do eletrodo de referência (Ag/AgCl) de uma amostra sintetizada com 0,1mol.L ⁻¹ Et ₄ NBF ₄ em 0,1mol.L ⁻¹ de 3MT. O potencial aplicado varia de -0,5V a 1,8V.	90
Figura 5.2 – Voltamograma cíclico do eletrodo de referência (Ag/AgCl) de uma amostra sintetizada com 0,1mol.L ⁻¹ LiClO ₄ em 0,1mol.L ⁻¹ de 3MT. O potencial aplicado varia de -0,5V a 2,0V	91
Figura 5.3 – Espectros de EPR das amostras oxidadas sintetizadas com (a) Et ₄ NBF ₄ e (b) LiClO ₄	92
Figura 5.4 – Representação de um radical cátion com fator g = 2,003 num segmento de cadeia de P3MT	93
Figura 5.5 – Espectros de FTIR (a) do eletrólito Et ₄ NBF ₄ ; da amostra de P3MT sintetizada com Et ₄ NBF ₄ (b) oxidada; (c) reduzida eletroquimicamente; e (d) reduzida quimicamente no intervalo de 900 a 1550 cm ⁻¹	94
Figura 5.6 – Espectros de FTIR da amostra de P3MT sintetizada com Et ₄ NBF ₄ (a) oxidada; (b) reduzida eletroquimicamente; e (c) reduzida quimicamente no intervalo de 900 a 1550 cm ⁻¹	95
Figura 5.7 – Espectros de FTIR da amostra de P3MT sintetizada com Et ₄ NBF ₄ (a) oxidada; (b) reduzida eletroquimicamente; e (c) reduzida quimicamente no intervalo de 2700 a 3100 cm ⁻¹	95
Figura 5.8 – Espectros de FTIR (a) do eletrólito LiClO ₄ ; da amostra de P3MT sintetizada com LiClO ₄ (b) oxidada; (c) reduzida eletroquimicamente; e (d) reduzida quimicamente no intervalo de 900 a 1550 cm ⁻¹	99
Figura 5.9 – Espectros de FTIR da amostra de P3MT sintetizada com LiClO ₄ (a) oxidada; (b) reduzida eletroquimicamente; e (c) reduzida quimicamente no intervalo de 900 a 1550 cm ⁻¹	99

Figura 5.10 – Espectros de FTIR da amostra de P3MT sintetizada com LiClO ₄ (a) oxidada; (b) reduzida eletroquimicamente; e (c) reduzida quimicamente no intervalo de 2700 a 3100 cm ⁻¹	100
Figura 5.11 – Pontos onde foram realizadas as medidas de absorção e fotoluminescência nas amostras	103
Figura 5.12 – Espectros de absorção UV/Vis da amostra oxidada sintetizada com Et ₄ NBF ₄ em diferentes pontos.....	104
Figura 5.13 – Espectros de absorção UV/Vis da amostra reduzida eletroquimicamente sintetizada com Et ₄ NBF ₄ em diferentes pontos	105
Figura 5.14 – Espectros de absorção UV/Vis da amostra reduzida quimicamente sintetizada com Et ₄ NBF ₄ em diferentes pontos.....	106
Figura 5.15 – Espectros de absorção UV/Vis das amostras sintetizadas com Et ₄ NBF ₄ em diferentes pontos e em diferentes níveis de dopagem	107
Figura 5.16 – Espectros de absorção UV/Vis da amostra oxidada sintetizada com LiClO ₄ em diferentes pontos	108
Figura 5.17 – Espectros de absorção UV/Vis da amostra reduzida quimicamente sintetizada com LiClO ₄ em diferentes pontos	109
Figura 5.18 – Espectros de absorção UV/Vis das amostras sintetizadas com LiClO ₄ em diferentes pontos e em diferentes níveis de dopagem	110
Figura 5.19 – Espectros de absorção UV/Vis em diferentes pontos, no estado oxidado com os diferentes eletrólitos	111
Figura 5.20 – Espectros de absorção UV/Vis em diferentes pontos, no estado reduzido quimicamente com os diferentes eletrólitos	112
Figura 5.21 – Obtenção do “gap” a partir dos espectros de absorção UV/Vis em diferentes pontos, na amostra oxidada sintetizada com Et ₄ NBF ₄	113
Figura 5.22 – Obtenção do “gap” a partir dos espectros de absorção UV/Vis em diferentes pontos, na amostra reduzida eletroquimicamente sintetizada com Et ₄ NBF ₄	113
Figura 5.23 – Obtenção do “gap” a partir dos espectros de absorção UV/Vis em diferentes pontos, na amostra reduzida quimicamente sintetizada com Et ₄ NBF ₄	114
Figura 5.24 – Obtenção do “gap” a partir dos espectros de absorção UV/Vis em diferentes pontos, na amostra oxidada sintetizada com LiClO ₄	114

Figura 5.25 – Obtenção do “gap” a partir dos espectros de absorção UV/Vis em diferentes pontos, na amostra reduzida quimicamente sintetizada com LiClO ₄	115
Figura 5.26 – Espectros de PL a 300K obtidos em diferentes pontos das amostras (a) oxidada, (b) reduzida eletroquimicamente e (c) reduzida quimicamente, sintetizadas com Et ₄ NBF ₄	117
Figura 5.27 – Espectros normalizados de PL a 300K da amostra oxidada sintetizada com Et ₄ NBF ₄ com deconvolução em duas gaussianas, (a) medida obtida no ponto 1, (b) medida obtida no ponto 2, (c) medida obtida no ponto 3	119
Figura 5.28 – Espectros normalizados de PL a 300K da amostra reduzida eletroquimicamente sintetizada com Et ₄ NBF ₄ com deconvolução em duas gaussianas, (a) medida obtida no ponto 1, (b) medida obtida no ponto 2, (c) medida obtida no ponto 3.....	120
Figura 5.29 – Espectros normalizados de PL a 300K da amostra reduzida quimicamente sintetizada com Et ₄ NBF ₄ com deconvolução em duas gaussianas, (a) medida obtida no ponto 1, (b) medida obtida no ponto 2, (c) medida obtida no ponto 3	121
Figura 5.30 – Variação da energia dos picos das gaussianas de ajuste e do pico principal (ajuste) com a posição na amostra, (a) amostra oxidada, (b) amostra reduzida eletroquimicamente, (c) amostra reduzida quimicamente	122
Figura 5.31 – Variação da intensidade integrada das gaussianas de ajuste e do pico principal (ajuste) com a posição na amostra, (a) amostra oxidada, (b) amostra reduzida eletroquimicamente, (c) amostra reduzida quimicamente	123
Figura 5.32 – Variação da largura de linha à meia altura (FWHM) das gaussianas de ajuste e do pico principal (ajuste) com a posição na amostra, (a) amostra oxidada, (b) amostra reduzida eletroquimicamente, (c) amostra reduzida quimicamente	123
Figura 5.33 – Espectros de PL com variação de potência de excitação num intervalo de 5 a 25mW das amostras (a) oxidada, (b) reduzida eletroquimicamente e (c) reduzida quimicamente, sintetizadas com Et ₄ NBF ₄	124

Figura 5.34 – Variação da intensidade integrada de PL, normalizada, do espectro com a variação da potência de excitação na (a) amostra oxidada, (b) amostra reduzida eletroquimicamente, (c) amostra reduzida quimicamente	125
Figura 5.35 – Variação da intensidade integrada de PL do espectro com a variação da potência de excitação em escala logarítmica na (a) amostra oxidada, (b) amostra reduzida eletroquimicamente, (c) amostra reduzida quimicamente.....	126
Figura 5.36 – Espectros normalizados de PL com variação da potência de excitação sobre a amostra oxidada sintetizada com Et_4NBF_4 com deconvolução em duas gaussianas, (a) com potência de excitação 25 mW, (b) com potência de excitação 20 mW, (c) com potência de excitação 15 mW, (d) com potência de excitação 10 mW, (e) com potência de excitação 5 mW	127
Figura 5.37 – Espectros normalizados de PL com variação da potência de excitação sobre a amostra reduzida eletroquimicamente sintetizada com Et_4NBF_4 com deconvolução em duas gaussianas, (a) com potência de excitação 25 mW, (b) com potência de excitação 20 mW, (c) com potência de excitação 15 mW, (d) com potência de excitação 10 mW, (e) com potência de excitação 5 mW.....	127
Figura 5.38 – Espectros normalizados de PL com variação da potência de excitação sobre a amostra reduzida quimicamente sintetizada com Et_4NBF_4 com deconvolução em duas gaussianas, (a) com potência de excitação 25 mW, (b) com potência de excitação 20 mW, (c) com potência de excitação 15 mW, (d) com potência de excitação 10 mW, (e) com potência de excitação 5 mW.....	128
Figura 5.39 – Variação da energia dos picos das gaussianas de ajuste e do pico principal (ajuste) com a variação da potência na (a) amostra oxidada, (b) amostra reduzida eletroquimicamente, (c) amostra reduzida quimicamente	128
Figura 5.40 – Variação da intensidade integrada das gaussianas de ajuste e do pico principal (ajuste) com a variação da potência na (a) amostra oxidada, (b) amostra reduzida eletroquimicamente, (c) amostra reduzida quimicamente	129

Figura 5.41 – Variação da largura de linha à meia altura (FWHM) das gaussianas de ajuste e do pico principal (ajuste) com a variação da potência na (a) amostra oxidada, (b) amostra reduzida eletroquimicamente, (c) amostra reduzida quimicamente	129
Figura 5.42 – Espectros de PL com variação de temperatura num intervalo de 25K a 300K das amostras (a) oxidada, (b) reduzida eletroquimicamente e (c) reduzida quimicamente, sintetizadas com Et ₄ NBF ₄	131
Figura 5.43 – Variação da intensidade integrada de PL, normalizada, do espectro com a variação da temperatura na (a) amostra oxidada, (b) amostra reduzida eletroquimicamente, (c) amostra reduzida quimicamente, com ajuste linear dos pontos.....	132
Figura 5.44 – Espectros normalizados de PL da amostra oxidada sintetizada com Et ₄ NBF ₄ com deconvolução em duas gaussianas, (a) medida obtida a 75K, (b) medida obtida a 100K, (c) medida obtida a 125K, (d) medida obtida a 150K, (e) medida obtida a 175K, (f) medida obtida a 200K, (g) medida obtida a 225K, (h) medida obtida a 250K, (i) medida obtida a 275K, (j) medida obtida a 300K	133
Figura 5.45 – Espectros normalizados de PL da amostra reduzida eletroquimicamente sintetizada com Et ₄ NBF ₄ com deconvolução em duas gaussianas, (a) medida obtida a 75K, (b) medida obtida a 100K, (c) medida obtida a 125K, (d) medida obtida a 150K, (e) medida obtida a 175K, (f) medida obtida a 200K, (g) medida obtida a 225K, (h) medida obtida a 250K, (i) medida obtida a 275K, (j) medida obtida a 300K	134
Figura 5.46 – Espectros normalizados de PL da amostra reduzida quimicamente sintetizada com Et ₄ NBF ₄ com deconvolução em duas gaussianas, (a) medida obtida a 75K, (b) medida obtida a 100K, (c) medida obtida a 125K, (d) medida obtida a 150K, (e) medida obtida a 175K, (f) medida obtida a 200K, (g) medida obtida a 225K, (h) medida obtida a 250K, (i) medida obtida a 275K, (j) medida obtida a 300K.....	135
Figura 5.47 – Variação da energia dos picos das gaussianas de ajuste e do pico principal (ajuste) com a temperatura na (a) amostra oxidada, (b) amostra reduzida eletroquimicamente, (c) amostra reduzida quimicamente	136

Figura 5.48 – Variação da intensidade integrada das gaussianas de ajuste e do pico principal (ajuste) com a temperatura na (a) amostra oxidada, (b) amostra reduzida eletroquimicamente, (c) amostra reduzida quimicamente 136

Figura 5.49 – Variação da largura de linha à meia altura (FWHM) das gaussianas de ajuste e do pico principal (ajuste) com a temperatura na (a) amostra oxidada, (b) amostra reduzida eletroquimicamente, (c) amostra reduzida quimicamente 137

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.I – Orbitais híbridos sp, sp ² e sp ³ [2.1]	29
Tabela 3.I – Atribuições dos picos de absorção no infravermelho (cm ⁻¹) para o P3MT não dopado e dopado com BF ₄ ⁻ [3.13]	68
Tabela 3.II – Atribuições dos picos de absorção no infravermelho (cm ⁻¹) para o monômero de 3MT [3.15]	68
Tabela 4.I – Detalhes da síntese das amostras	79
Tabela 4.II – Medidas realizadas nas amostras	80
Tabela 5.I – Frequências características de FTIR (cm ⁻¹) atribuídas ao P3MT sintetizado com Et ₄ NBF ₄ no intervalo de 400 a 1450 cm ⁻¹ em comparação com os resultados de Sun et al. [5.6]	96
Tabela 5.II – Frequências características de FTIR (cm ⁻¹) atribuídas ao P3MT sintetizado com Et ₄ NBF ₄ no intervalo de 2700 a 3100 cm ⁻¹ em comparação com os resultados de Ballarin et al. [5.7]	96
Tabela 5.III – Frequências características de FTIR (cm ⁻¹) atribuídas ao P3MT sintetizado com LiClO ₄ no intervalo de 400 a 1450 cm ⁻¹ em comparação com os resultados de Sun et al. [5.6]	101
Tabela 5.IV – Frequências características de FTIR (cm ⁻¹) atribuídas ao P3MT sintetizado com LiClO ₄ no intervalo de 2700 a 3100 cm ⁻¹ em comparação com os resultados de Ballarin et al. [5.7]	101

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

3MT – 3-metiltiofeno.

Å – Angstrom.

ACN – Acetonitrila.

Ar – Argônio.

BC – Banda de condução.

BF₄⁻ – Ânion Tetrafluorborato.

Bu₄NClO₄ – Perclorato de Tetrabutilamônio.

Bu₄NPF₆ – Hexafluorofosfato de Tetrabutilamônio.

BV – Banda de valência.

C – Carbono.

ClO₄⁻ – Ânion Perclorato.

cm – Centímetros.

E – Energia.

EA – Eletrodo de Auxiliar.

E_a – *Electron affinity* (Afinidade eletrônica).

E_b – *Excitonic bonding* (Energia de ligação excitônica).

E_g – Energia da banda proibida, ou “gap” de energia.

E_{g(O)} – “Gap” de energia da amostra oxidada.

E_{g(RE)} – “Gap” de energia da amostra reduzida eletroquimicamente.

E_{g(RQ)} – “Gap” de energia da amostra reduzida quimicamente.

E_{g(O)(Et₄NBF₄)} – “Gap” de energia da amostra oxidada sintetizada com Et₄NBF₄.

E_{g(O)(LiClO₄)} – “Gap” de energia da amostra oxidada sintetizada com LiClO₄.

E_{g(RE)(Et₄NBF₄)} – “Gap” de energia da amostra oxidada reduzida eletroquimicamente com Et₄NBF₄.

E_{g(RQ)(Et₄NBF₄)} – “Gap” de energia da amostra reduzida quimicamente sintetizada com Et₄NBF₄.

E_{g(RQ)(LiClO₄)} – “Gap” de energia da amostra reduzida quimicamente sintetizada com LiClO₄.

E_{π-π*} – Diferença de energia entre a HOMO e a LUMO.

EL – *Eletroluminescence* (eletroluminescência).

EPR – *Electron Paramagnetic Resonance* (ressonância paramagnética eletrônica).

ERef – Eletrodo de Referência.

ET – Eletrodo de Trabalho.

Et₄NBF₄ – Tetrafluorborato de Tetraetilamônio.

eV – Eletron volt.

FTIR – *Fourier Transform Infrared* (espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier).

FTO – *Fluorine Tin Oxide* (óxido de estanho dopado com flúor).

H – Hidrogênio.

HOMO – *Highest Occuped Molecular Orbital* (orbital molecular mais alto ocupado).

I – Corrente.

I_p – *Ionization potencial* (potencial de ionização).

ITO – *Indium Tin Oxide* (óxido de estanho dopado com índio).

K – Kelvin.

KBr – Brometo de Potássio.

LiClO₄ – Perclorato de Lítio.

LUMO – *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* (orbital molecular mais baixo desocupado).

mA – Miliampère.

ME – Microscopia Eletrônica.

MgO:Mn²⁺ – Óxido de Magnésio misturado com ânion de Manganês.

mm – Milímetros.

mol.L⁻¹ – Mol multiplicado por litro elevado a -1.

nm – Nanômetro.

(O) – Amostra oxidada.

OFET – *Organic Field Effect Transistor* (transistor orgânico de efeito de campo).

OLED – *Organic Light Emission Diode* (Diodo emissor de luz orgânico).

P3AT – Poli(3-aquiltiofeno).

P3DCT ou P3AT-22 – Poli(3-docosiltiofeno).

P3DDT ou P3AT-12 – Poli(3-dodeciltiofeno).

P3DT ou P3AT-10 – Poli(3-deciltiofeno).

P3HT ou P3AT-6 – Poli(3-hexiltiofeno).

P3MT – Poli(3-metiltiofeno).

P3OT – Poli(3-octiltiofeno).

PA – Poliacetileno.

PANI – Polianilina.

PC – *Propylene Carbonate* (Carbonato Propileno).

PEDOT – Poli(3,4-etileno dioxitiofeno).

PF₆⁻ – Ânion Hexaflurفسfato.

PL – *Photoluminescence* (fotoluminescência).

PPV – Poli(p-fenileno vinileno).

Ppy – Polipirrol.

PT – Politiofeno.

(RE) – Amostra reduzida eletroquimicamente.

red-qui – redução química.

red-elqui – redução eletroquímica.

R_i – Modo vibracional atribuído à deformação do anel.

(RQ) – Amostra reduzida quimicamente.

S – Enxofre.

S.cm⁻¹ – Siemens multiplicado centímetro elevado a -1.

s – segundos.

t-PA – Trans-poliacetileno.

T_i – Modo vibracional atribuído ao movimento translacional.

U. A. – Unidades arbitrárias.

UV-VIS – Ultravioleta–Visível.

V – Volts.

VC – Voltametria Cíclica.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	24
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	28
2.1 QUÍMICA DO CARBONO	28
2.2 ESTRUTURA ELETRÔNICA DE POLÍMEROS CONJUGADOS	32
2.3 EMISSÃO DE LUZ DE MOLÉCULAS CONJUGADAS	41
2.4 MODOS VIBRÔNICOS DAS MOLÉCULAS	45
3 INTRODUÇÃO AO POLI(3-METILTIOFENO)	49
3.1 HETEROCÍCLICOS.....	49
3.2 POLITIOFENO E POLI(3-ALQUILTIOFENOS)	50
3.2.1 “Gap” dos Poli(3-alquiltiofenos).....	52
3.2.2 Luminescência dos Poli(3-alquiltiofenos).....	55
3.3 POLI(3-METILTIOFENOS).....	58
3.3.1 Síntese eletroquímica do Poli(3-metiltiofeno).....	58
3.3.2 Processos de dopagem e desdopagem do Poli(3-metiltiofeno)	60
3.3.3 Medidas de Voltametria Cíclica do Poli(3-metiltiofeno)	63
3.3.4 Medidas de Absorção do Poli(3-metiltiofeno)	63
3.3.5 Fotoluminescência do Poli(3-metiltiofeno).....	65
3.3.6 Medidas de FTIR do Poli(3-metiltiofeno).....	67
4 AMOSTRAS E DETALHES EXPERIMENTAIS	70
4.1 SÍNTESE DAS AMOSTRAS	70
4.1.1 Processos de Síntese	72
4.1.1.1 Potencial fixo.....	72
4.1.1.2 Voltametria cíclica (VC)	73
4.1.2 Obtenção das Amostras	76
4.2 FOTOLUMINESCÊNCIA (PL).....	81
4.3 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO POR REFLETÂNCIA (UV-VIS).....	82
4.4 RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (EPR).....	84
4.5 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE INFRAVERMELHO (FTIR).....	87

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	90
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS POLIMÉRICOS.....	90
5.1.1 Voltametria Cíclica.....	90
5.1.2 Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)	91
5.1.3 Absorção de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	93
5.1.3.1 Resultados de FTIR de Amostras Sintetizadas com Et ₄ NBF ₄	93
5.1.3.2 Resultados de FTIR de Amostras Sintetizadas com LiClO ₄	98
5.2 PROPRIEDADES ÓTICAS DOS MATERIAIS POLIMÉRICOS	103
5.2.1 Absorção por Reflectância (UV-Vis)	103
5.2.1.1 Medidas de Absorção por Refletância nas Amostras Sintetizadas com Et ₄ NBF ₄	104
5.2.1.2 Medidas de Absorção por Refletância nas Amostras Sintetizadas com LiClO ₄	108
5.2.1.3 Comparação Entre as Medidas de Absorção por Refletância das Amostras Sintetizadas com Et ₄ NBF ₄ e LiClO ₄	111
5.2.1.4 Obtenção do “Gap” Através das Medidas de Absorção por Refletância das Amostras Sintetizadas com Et ₄ NBF ₄ e LiClO ₄	113
5.2.2 Fotoluminescência (PL).....	116
5.2.2.1 Medidas de PL Obtidas em Diferentes Pontos na Amostra.....	116
5.2.2.2 Medidas de PL com Variação da Potência de Excitação.....	124
5.2.2.3 Medidas de PL com Variação da Temperatura	130
6 CONCLUSÃO	138
7 REFERÊNCIAS	140
7.1 REFERÊNCIAS DO CAPÍTULO 1	140
7.2 REFERÊNCIAS DO CAPÍTULO 2	143
7.3 REFERÊNCIAS DO CAPÍTULO 3	144
7.4 REFERÊNCIAS DO CAPÍTULO 4	145
7.5 REFERÊNCIAS DO CAPÍTULO 5	146
8 PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA RELACIONADA	149

1 INTRODUÇÃO

Materiais orgânicos são formados por cadeias desordenadas que constituem estruturas biológicas e muitos dos materiais que utilizamos. Mas, ao contrário dos tecidos biológicos, os materiais poliméricos utilizados são sintéticos, ou seja, feitos em laboratório.

Os primeiros materiais poliméricos foram produzidos no início do século XX. Eles eram constituídos por cadeias carbônicas saturadas, o que lhes proporcionava a propriedade de isolantes. Devido ao seu desempenho mecânico elevado, robustez, durabilidade, baixa massa específica e propriedades isolantes, eles foram e são altamente utilizados comercialmente. Alguns exemplos dos produtos produzidos com materiais poliméricos são embalagens, eletrodomésticos, roupas, bolsas e muitos outros.

Apesar de ser essencial para tais aplicações, a saturação da estrutura molecular desses materiais os tornava desinteressantes para aplicação em materiais eletrônicos. No final da década de 70, A. J. Heeger, A. MacDiarmid e H. Shirakawa produziram poliacetileno (PA) dopado com iodo [1.1]. O tratamento de PA com iodo provocou um drástico aumento na condutividade do polímero (de 10^{-8} para 10^3 S.cm⁻¹), semelhante à do Silício. No entanto, o poliacetileno apresentava instabilidade térmica à temperatura ambiente.

Diante da descoberta de que é possível produzir polímeros com considerável condutividade elétrica, a síntese e as propriedades de outros materiais poliméricos já existentes começaram a ser investigadas no sentido aumentar sua condutividade [1.2] mantendo a estabilidade estrutural à temperatura ambiente. Dentre eles, poli-heterocíclicos de 5 membros como o polipirrol (Ppy) descoberto em 1862, o politiofeno (PT) descoberto em 1883, e poliaromáticos como a polianilina (PANI) descoberta em 1916 (figura 1.1). A obtenção destes polímeros semicondutores é bastante simples sendo o método eletroquímico o mais usado. Verificou-se que estes polímeros e vários outros, como os derivados do poli(p-fenileno vinileno) (PPV), apresentam propriedades de óticas e elétricas semelhantes à de semicondutores inorgânicos. Da mesma forma, novos polímeros têm sido descobertos e estudados apresentando propriedades elétricas que se assemelham também a metais, como o poli(3,4-etileno dioxitiofeno) (PEDOT), sendo conhecidos como polímeros não-convencionais ou “metais sintéticos”. As condições de síntese destes materiais podem ainda

causar uma variação da dopagem, fazendo com que a condutividade deles varie entre a de um semicondutor ou de um condutor.

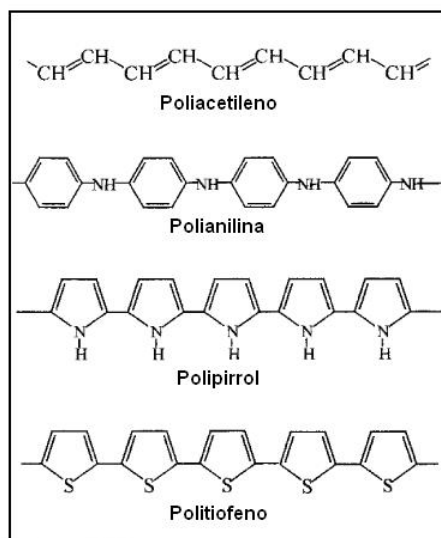


Figura 1.1 – Algumas estruturas de polímeros [1.2]

Mas o que faz estes materiais apresentarem características eletronicamente interessantes? Esta classe especial de materiais poliméricos não apresenta características de saturação. Sua estrutura possui a mesma constituição: moléculas tendo como base o carbono (moléculas orgânicas) com cadeias desordenadas. A diferença é que estas moléculas são conjugadas em vez de saturadas. Moléculas conjugadas se caracterizam pela alternância de ligações duplas (insaturadas) e simples (saturadas) ao longo da cadeia entre os átomos de carbono adjacentes.

Estes polímeros conjugados permitem diversas aplicações na eletrônica, como em OLED's [1.3-1.6], transistores [1.7-1.9], diodos [1.10], lasers [1.11, 1.12], fotodiodos [1.13, 1.14], células solares [1.15, 1.16] e memórias de computador [1.17, 1.18]. Os dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos fabricados com polímeros semicondutores conjugados apresentam várias vantagens sobre os semicondutores inorgânicos: propriedades mecânicas de flexibilidade e maneabilidade; possibilidade e facilidade de realizar pequenas mudanças estruturais no monômero do polímero de forma a alterar as propriedades físicas e químicas; a simplicidade das técnicas de fabricação [1.19-1.22] e o baixo custo de produção [1.19-1.22].

A natureza das excitações, a relaxação e recombinação, ainda não são completamente entendidas nos polímeros conjugados. As excitações são descritas considerando elétrons sendo promovidos da banda π (banda de valência) para a π^* (banda de condução), deixando então buracos na banda π onde antes existiam elétrons. Este é um estado de não equilíbrio, a partir do qual ocorre a relaxação e os portadores de carga se recombinam através de processos radiativos e não radiativos. Estes últimos processos podem ser inter ou intramoleculares. Em alguns casos, a probabilidade de que este processo ocorra ou deixe de ocorrer pode ser controlada pela temperatura [1.25-1.27]. As energias de emissão e absorção, a forma de linha dos espectros e suas intensidades podem fornecer informações importantes sobre as propriedades estruturais em polímeros conjugados, como o comprimento de conjugação médio das moléculas poliméricas, propriedades eletrônicas e vibracionais, valor aproximado da energia de “gap”, entre outros [1.24-1.27].

Como citado anteriormente, existe grande aplicação tecnológica dos polímeros condutores e, dentre estes, o poli(3-metil-tiofeno) (P3MT) tem potencialidade como dispositivo emissor de luz. Politiofenos e derivados tem uma boa estabilidade química à temperatura ambiente, produzindo assim interfaces estáveis com eletrodos metálicos comumente utilizados em eletrônica [1.28, 1.29].

Esses polímeros podem ser sintetizados química ou eletroquimicamente. O último método é simples, rápido e produz materiais puros e de propriedades mais reproduzíveis do que a síntese química [1.23]. Numa célula eletroquímica produz-se uma oxidação onde o filme polimérico é formado na superfície do eletrodo de trabalho. Através da variação do potencial aplicado é possível mudar as propriedades do material.

Os filmes poliméricos condutores gerados eletroquimicamente são formados após a oxidação do monômero para espécies intermediárias chamadas radicais cátion. Estes devem ser estabilizados para favorecer as reações de acoplamento. A polimerização via radical cátion é sensível à nucleoficidade do meio e a consequência prática é que se deve limitar o emprego de certos solventes e eletrólitos. O solvente deve ter constante dielétrica suficientemente alta para dissolver e dissociar o eletrólito suporte. Os politiofenos mais condutores são preparados em solventes com alta constante dielétrica e baixa nucleoficidade como a acetonitrila (ACN) e o carbonato propileno (PC). Os politiofenos são geralmente eletrodepositados na presença de ânions pouco nucleofílicos derivados de ácidos fortes como ClO_4^- , BF_4^- e PF_6^- associados a cátions lítio ou tetra-alquilamônio.

A caracterização no P3MT neste trabalho visa analisar suas propriedades óticas, sua estrutura e a formação de portadores de carga, as quais não são ainda

completamente entendidas. Isto pode acrescentar dados à pesquisa para futuras aplicações deste material.

Neste trabalho sintetizamos eletroquimicamente o P3MT sobre substratos condutores transparentes (Óxido de Estanho dopado com Flúor - FTO) em diferentes condições de preparo usando a técnica da voltametria cíclica (VC). A formação do material foi constatada através de imagens de Microscopia Eletrônica (ME). Analisamos as propriedades óticas dos filmes empregando a técnica de fotoluminescência (PL) com variação de potência e com variação da temperatura, e de absorção por refletância no ultravioleta e visível (UV-Vis). Propriedades químicas também foram investigadas através da ressonância eletrônica paramagnética (EPR) e da absorção de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

O capítulo 2 apresenta a fundamentação teórica necessária para compreensão das análises apresentadas no capítulo 5 juntamente com as discussões. O capítulo 3 apresenta o material, o poli(3-metiltofeno), com apontamentos importantes da literatura, e capítulo 4 mostra os detalhes experimentais das sínteses e das medidas realizadas neste trabalho de mestrado. Por fim o capítulo 6 mostra as conclusões e segue com as referências apontadas no texto.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 QUÍMICA DO CARBONO

O carbono é o elemento básico de toda química orgânica. O isótopo do carbono mais comum é o ^{12}C (núcleo com 6 nêutrons e 6 prótons), cuja configuração atômica no estado fundamental é $1s^2, 2s^2, 2p^2$. Os elétrons $1s$ se localizam mais próximos ao núcleo sendo chamados de “elétrons do caroço”. Os elétrons $2s$ e $2p$ são os “elétrons de valência”, são mais externos e participam das ligações químicas.

O carbono possui 4 elétrons de valência e é estável ao formar 4 ligações covalentes com outros átomos. Na interação com outros átomos, os elétrons de valência do carbono sofrem hibridização e neste processo elétrons são promovidos do orbital $2s$ para o orbital $2p$ formando orbitais híbridos do tipo sp^3 , sp^2 e sp .

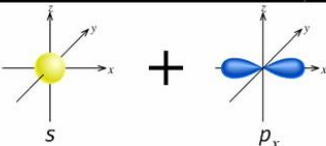
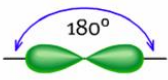
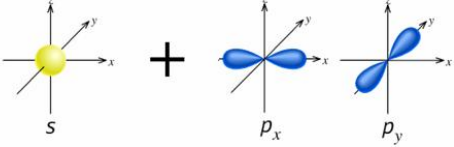
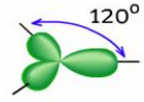
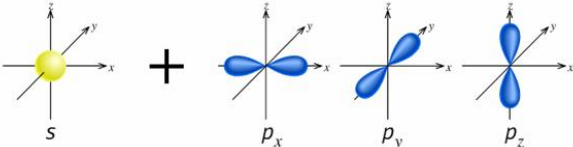
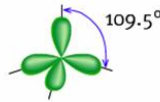
A hibridização mais comum é a sp^3 que permite a formação de ligações covalentes simples. Na hibridização sp^3 , todos os orbitais ($2s$, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$) são hibridizados, formando uma geometria tetraédrica. Estes orbitais formam ligações do tipo σ . Na hibridização sp^2 os orbitais $2s$, $2p_x$ e $2p_y$ formam 3 orbitais hibridizados com geometria trigonal planar, formando um ângulo de 120° entre si. Estes três orbitais podem formar ligações σ e o orbital restante $2p_z$ não hibridiza, mantendo sua conformação e posicionamento, levando à formação de uma ligação π . Podemos assim formar ligações duplas entre dois átomos, contendo uma ligação entre orbitais sp^2 (σ) e uma ligação entre os orbitais não hibridizados $2p_z$ (π). Na hibridização sp , apenas os orbitais $2s$ e $2p_x$ são hibridizados, formando dois orbitais híbridos com um ângulo de 180° entre eles. Estes dois orbitais podem formar ligações σ e os orbitais restantes $2p_y$ e $2p_z$ não hibridizam, podendo formar duas ligações π com outro átomo, formando assim ligações triplas (uma ligação σ e duas π). As geometrias dos orbitais hibridizados podem ser vistas na tabela 2.I. Cada hibridização corresponde à configuração de menor energia para o sistema em questão.

Na figura 2.1 apresentamos uma molécula de eteno, onde dois carbonos com orbitais sp^2 formam uma ligação σ (no plano dos núcleos atômicos) e os orbitais p_z formam uma ligação π (fora do plano dos núcleos). A ligação π , proveniente da superposição dos

orbitais p_z , forma uma ligação mais fraca que a ligação σ . Estas ligações formam uma ligação dupla e cada carbono ainda forma ligações σ com átomos de hidrogênio.

Estruturas orgânicas maiores com ligações alternadas simples e duplas formam moléculas conjugadas. Um exemplo importante de molécula conjugada é a molécula de benzeno. Esta molécula está presente em uma grande gama de polímeros conjugados.

Tabela 2.I – Orbitais híbridos sp , sp^2 e sp^3 [2.1].

Orbitais atômicos puros	Hibridização	Número de orbitais híbridos	Forma dos orbitais híbridos
	sp	2	Linear 
	sp^2	3	Trigonal planar 
	sp^3	4	Tetraédrica 

A molécula de benzeno contém 6 átomos de carbono formando um hexágono regular devido à angulação dos orbitais híbridos sp^2 (120°). Para o benzeno a configuração de menor energia para cada átomo é a que apresenta três orbitais sp^2 (que formam ligações simples ou σ) e um orbital p_z , perpendicular ao plano dos orbitais sp^2 . Cada carbono forma uma ligação simples com cada carbono vizinho e com o hidrogênio.

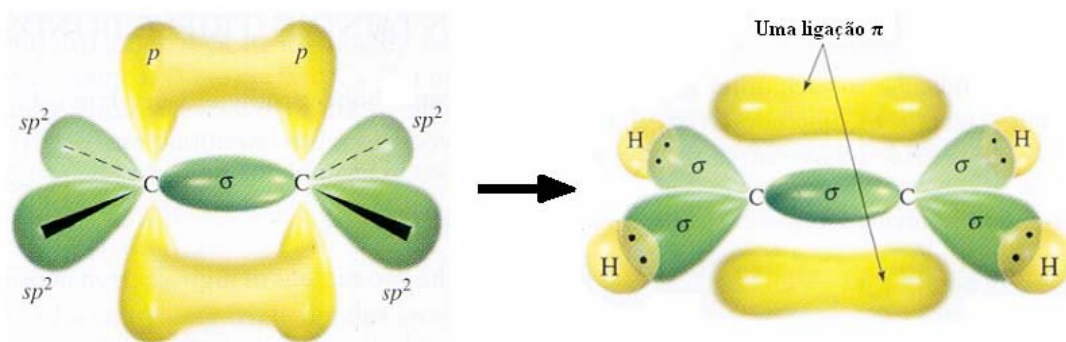


Figura 2.1 – Molécula de eteno com carbonos com hibridização sp^2 , onde a superposição dos orbitais p_z forma uma ligação π .

A superposição das funções de onda dos orbitais implica em interferências construtivas e destrutivas que formam os orbitais ligantes e antiligantes. Na figura 2.2 mostramos um diagrama de energia dos orbitais moleculares de uma ligação dupla entre dois átomos de carbono (eteno).

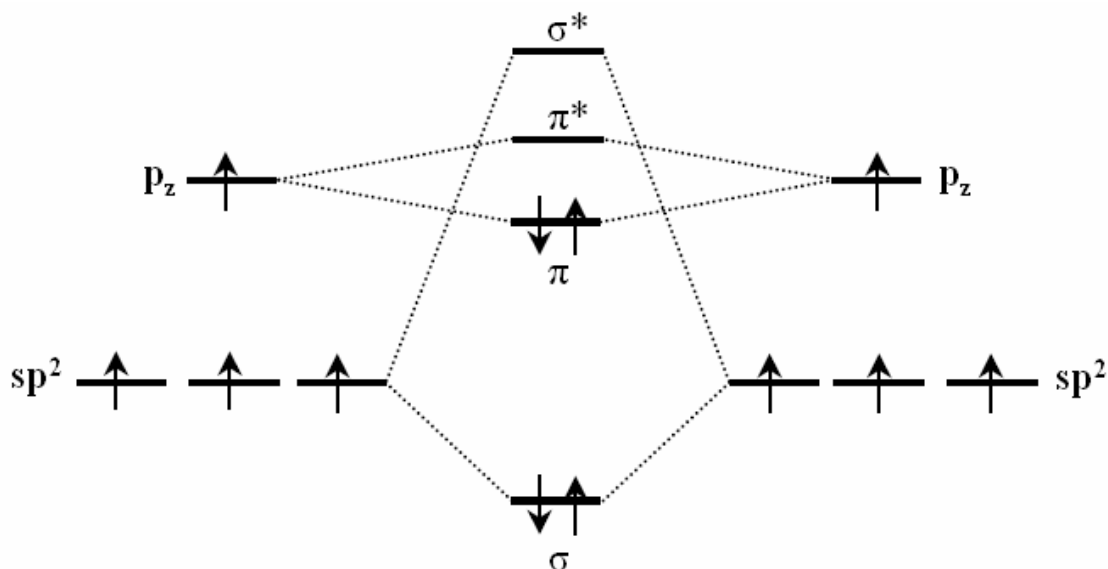


Figura 2.2 – Diagrama de energia dos orbitais moleculares de uma ligação dupla entre carbonos [2.2]. Nas extremidades são representados os níveis de energia dos elétrons de dois carbonos e ao centro os elétrons que participam da ligação como aparece na figura 2.1.

A figura 2.2 representa os níveis de energia dos orbitais sp^2 e p_z , e da ligação que eles compõem (figura 2.1). A ligação σ possui menor nível de energia que a ligação π o que indica que as ligações π são mais fracas, pois são formadas fora do plano dos núcleos, sendo mais deslocalizadas.

Na figura 2.3 apresentamos as duas estruturas do benzeno com ligações simples e duplas e visualizando os orbitais p_z . A ligação π pode ocorrer com um dos carbonos adjacentes ou com o outro.

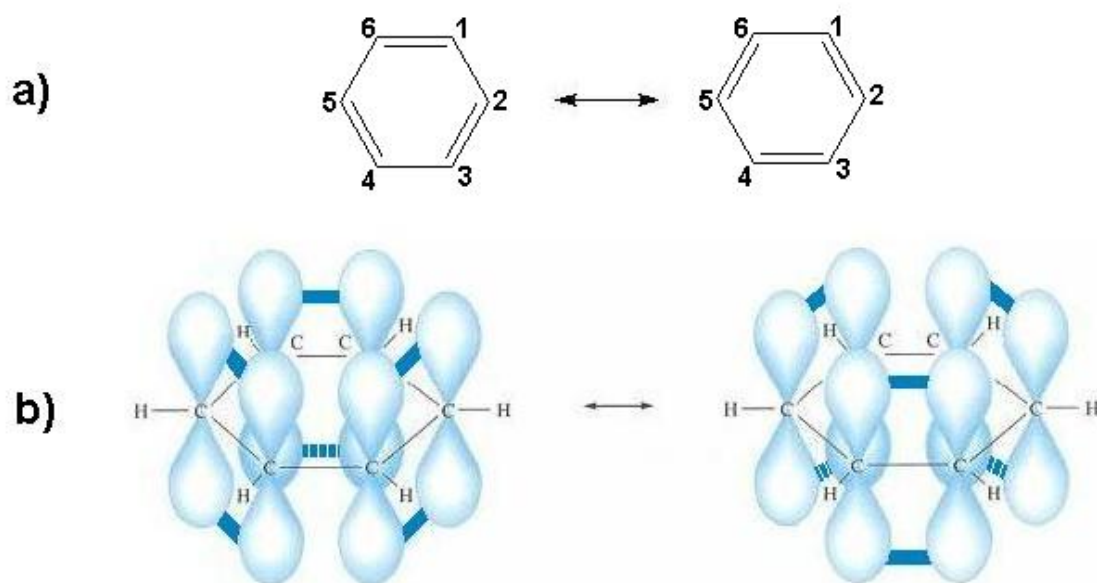


Figura 2.3 – Duas estruturas do benzeno. a) estrutura planar; b) orbitais p_z .

Os elétrons π estão completamente deslocalizados formando uma nuvem que se estende por toda a molécula devido à superposição dos estados. Na figura 2.4 mostramos a estrutura que melhor representa a molécula, que corresponde a uma combinação das estruturas possíveis. A representação do benzeno devido à deslocalização dos elétrons π pode ser feita com um círculo no anel, o que indica que molécula é cíclica.

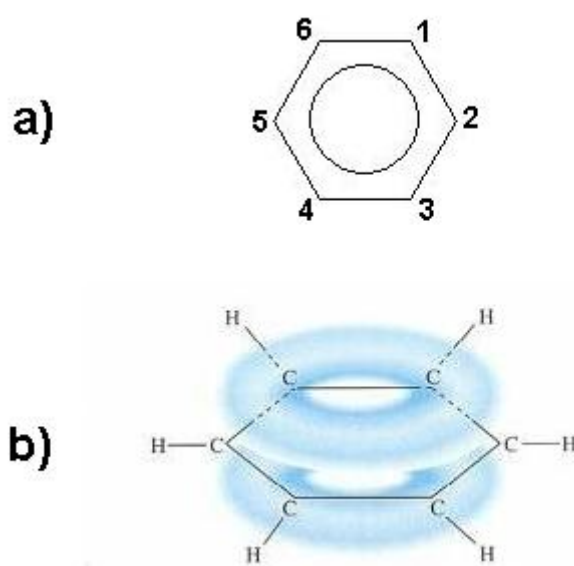


Figura 2.4 – Representação do orbital molecular deslocalizado. a) estrutura planar; b) orbitais p_z sobrepostos.

2.2 ESTRUTURA ELETRÔNICA DE POLÍMEROS CONJUGADOS

Nos sólidos inorgânicos, a interação entre os átomos ou moléculas do material faz com que surjam estados de energia por toda a rede. Isto leva à formação de estruturas de níveis de energia (bandas de energia) devido à sobreposição de muitos estados próximos. Estes estados são da ordem da quantidade de átomos ou moléculas que constituem o sólido. Devido às especificidades dos sólidos podemos ter uma estrutura de banda que permite caracterizar os materiais como isolantes, semicondutores ou condutores. Na figura 2.5 mostramos os últimos níveis de energia de materiais isolantes, semicondutores e condutores em um diagrama de bandas. Isolantes e semicondutores apresentam um intervalo de energia proibida, denominado “gap” de energia, que consiste no mínimo de energia necessária para promover um elétron da banda de valência (estados possíveis ocupados) para a banda de condução (estados possíveis desocupados).

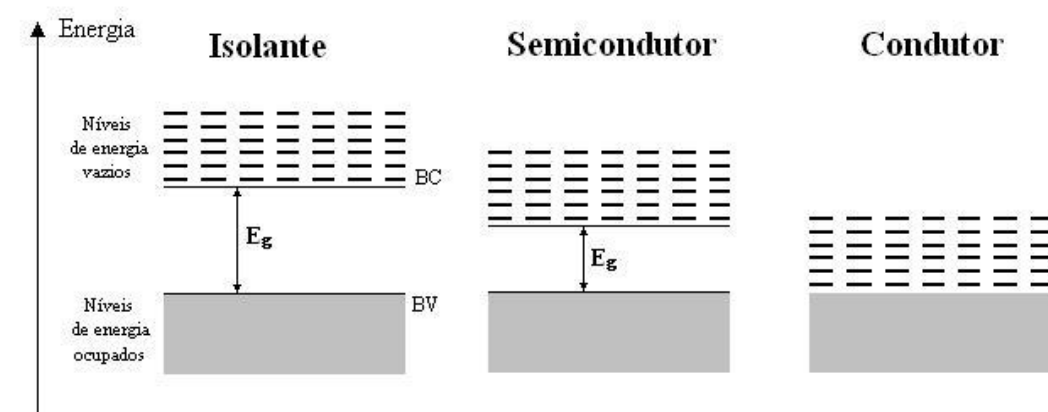


Figura 2.5 – Diagrama de bandas de energia de materiais isolantes, semicondutores e condutores. As regiões de energia permitida são: a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC). A região de energia proibida é denominada “gap” de energia (E_g) [2.3].

Um isolante apresenta um intervalo de energia proibida grande (“gap” de energia), maior que 3eV. Um semicondutor apresenta um “gap” de energia pequeno, menor que 3eV. Num metal, o “gap” de energia é praticamente inexistente, o que o caracteriza como um condutor.

Em semicondutores orgânicos não há a formação de uma rede tridimensional como nos semicondutores inorgânicos, portanto elétrons e buracos ficam confinados dentro das moléculas. Devido a isto, a interação intermolecular é muito fraca

quando comparada a de um sólido inorgânico. Nos polímeros os estados eletrônicos dependem muito da estrutura química e do comprimento de conjugação. O comprimento de conjugação é definido como o número de repetições de monômeros de ligações simples e duplas alternadas e não interrompidas ao longo da molécula.

O sistema conjugado do benzeno possui 3 ligações duplas com a possibilidade de formar 6 ligações π , três ligantes e três antiligantes. Temos seis elétrons formando ligações π deslocalizadas. Da teoria dos orbitais moleculares temos que as ligações π possibilitam a formação de bandas π . A banda π é desdobrada em seis níveis agrupados em dois blocos de três (um ligante π e outro antiligante π^*) separados por um intervalo de energia proibida, equivalente ao “gap” de energia nos semicondutores inorgânicos. Cada nível pode ser ocupado por dois elétrons (um “spin up” e um “spin down”). Assim, os três níveis π de menor energia estarão completamente preenchidos pelos seis elétrons e os outros três níveis π^* de maior energia estarão desocupados. Na figura 2.6 mostramos os níveis de energia da molécula de benzeno

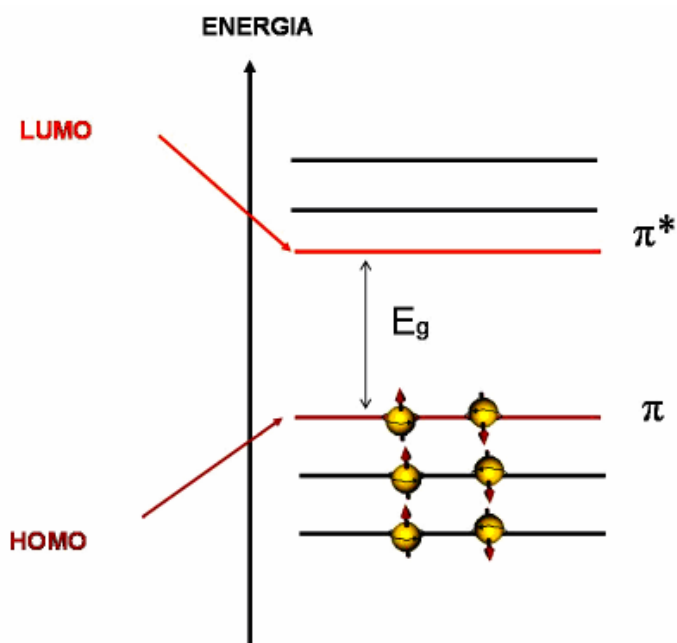


Figura 2.6 – Bandas π e π^* da molécula de benzeno separadas por uma região de energia proibida (E_g) [2.6].

O último nível da banda π , ou orbital molecular ocupado mais alto, é denominado HOMO (highest occupied molecular orbital), ou banda de valência (BV). O primeiro estado possível é o primeiro nível da banda π^* , ou orbital molecular desocupado

mais baixo, denominado LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) ou banda de condução (BC). O intervalo de energia entre os níveis LUMO e HOMO caracteriza o “gap” de energia.

Alguns polímeros que apresentam alternância de ligações simples e duplas são apresentados na figura 2.7. Nesta figura mostramos as respectivas energias de “gap” destes materiais. Estes valores do “gap” de energia apresentados conferem a estes materiais propriedades importantes.

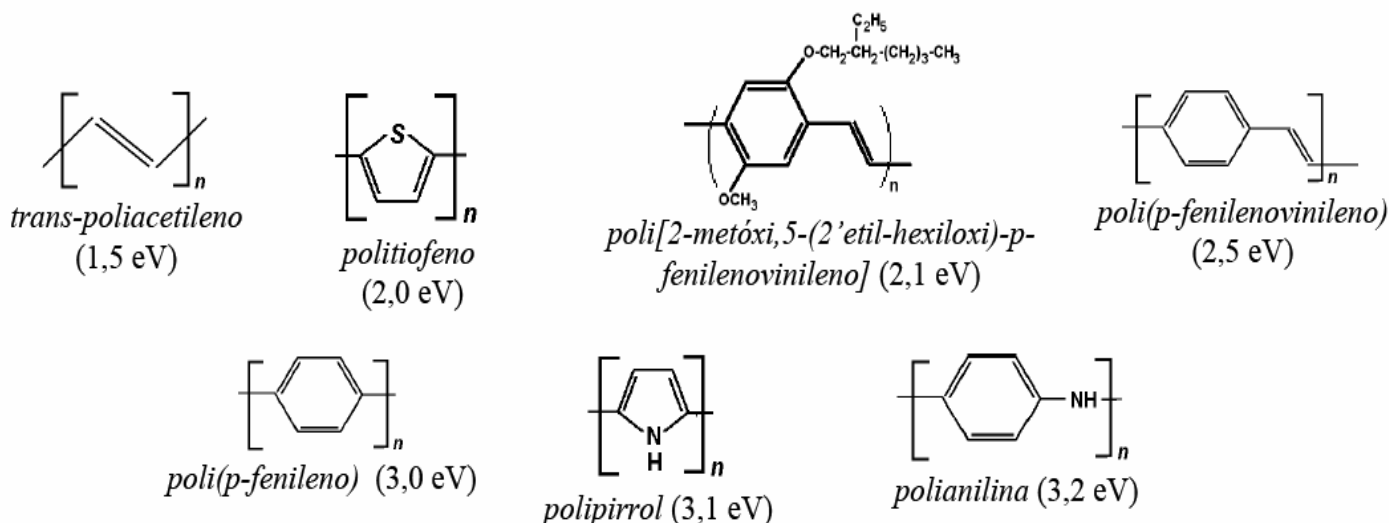


Figura 2.7 – Nomes, fórmulas estruturais e “gap” de alguns polímeros conjugados [2.4].

A estrutura eletrônica desses polímeros pode ser descrita em termos da superposição de orbitais p_z provenientes da hibridação sp^2+p_z dos seus átomos de carbono [2.4], assim como na molécula de benzeno. Dentre os polímeros, o *trans*-poliacetileno (t-PA) é o material que apresenta a estrutura química mais simples, possuindo o estado fundamental degenerado [2.4]. Na figura 2.8 apresentamos as estruturas do t-PA e o diagrama de energia correspondente ao estado fundamental degenerado.

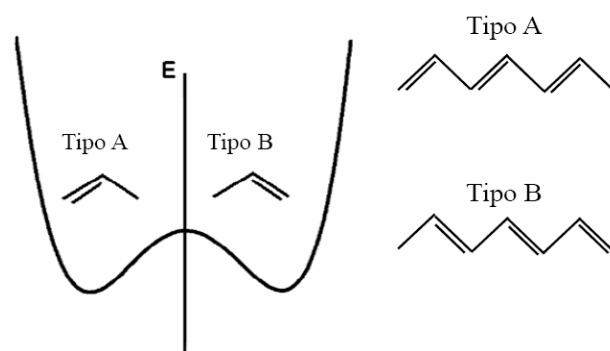


Figura 2.8 – Diagrama de energia e respectivas estruturas do t-PA no estado fundamental degenerado [2.5].

A presença de defeitos na estrutura polimérica do t-PA pode manter a configuração alternada de seqüências do tipo A e do tipo B na cadeia. Este defeito é denominado sóliton.

O sóliton é uma quase-partícula que possui um elétron desemparelhado. É eletricamente neutro e tem mobilidade ao longo da cadeia conjugada do t-PA devido à reorganização eletrônica favorecida pela mudança de conformação. O sóliton faz surgir um estado no meio do “gap” e pode ser do tipo: positivo, quando o estado está vazio; neutro, quando o estado está ocupado por um elétron; ou negativo, quando o estado está ocupado por dois elétrons. O sóliton positivo surge após o sóliton neutro sofrer uma oxidação (perda de elétron) e o sóliton negativo surge após o sóliton neutro sofrer uma redução (ganhar elétron). As estruturas de sóliton neutro, sóliton positivo e sóliton negativo estão representadas na figura 2.9 com seus respectivos diagramas de bandas.

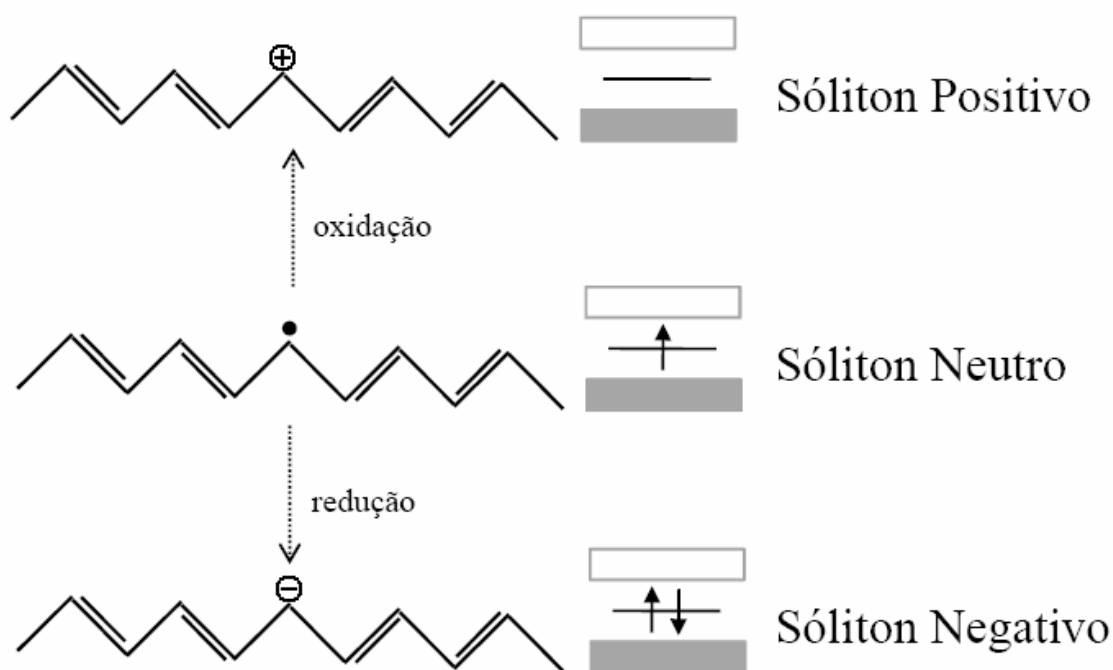


Figura 2.9 – Diagramas de bandas e respectivas estruturas do sóliton positivo, neutro e negativo no t-PA [2.5].

O politiofeno, diferente do t-PA, não possui estado fundamental degenerado. Na figura 2.10 mostramos o diagrama de energia que corresponde às formas denominadas benzênica e quinônica deste polímero. Observamos que há uma diferença de

energia ΔE entre as duas formas. Este estado fundamental não degenerado também ocorre em muitos outros polímeros como o polipirrol e a polianilina.

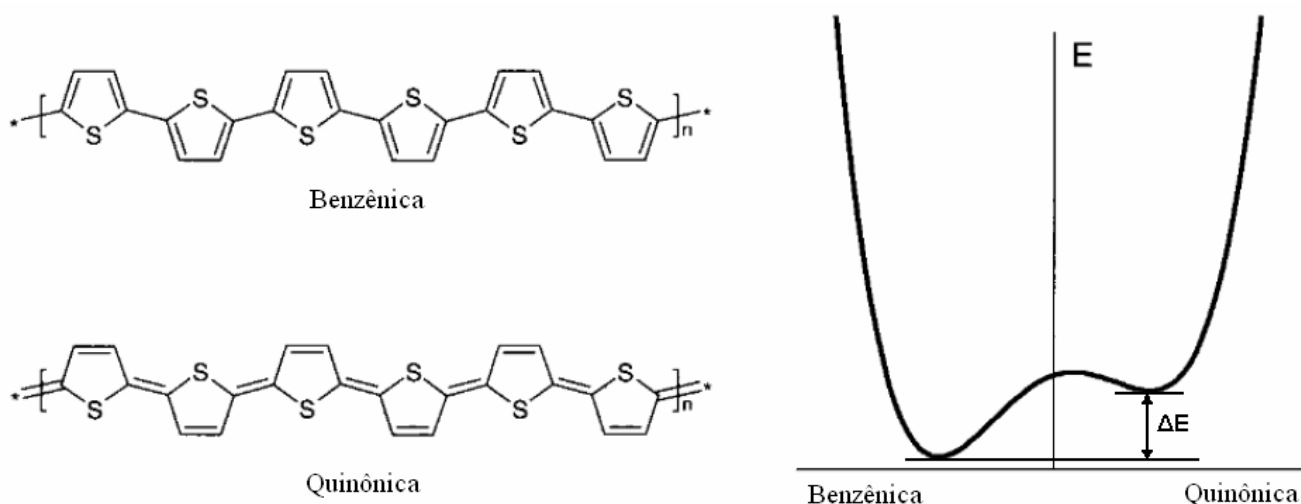


Figura 2.10 – Diagrama de energia e estruturas benzênica e quinônica do politiofeno [2.5].

Esta diferença de energia ΔE não permite que o sóliton seja a quase-partícula responsável pelo transporte de carga nestes materiais, pois sua criação demanda energia. Para estabelecer uma relação de equilíbrio ou uma minimização de energia, os defeitos dos materiais que possuem um estado fundamental não-degenerado sempre ocorrem juntamente com a presença de um anti-defeito (ou anti-sóliton) [2.4]. Este par de sólitons pode decair rapidamente se ambos os defeitos forem neutros, mas pode ficar estável se forem carregados positiva e negativamente. Estes defeitos são denominados pólarons e sua criação está diretamente ligada à formação de estados ligantes e anti-ligantes dentro do “gap” [2.4].

Uma molécula no estado excitado é chamada radical íon ou pólon. Ao sofrer oxidação (perda de elétrons) ela é denominada radical cátion ou pólon buraco e se sofrer redução (ganho de elétron) é denominada radical ânion ou pólon elétron. Os pólarons são quase-partículas de spin $\frac{1}{2}$ que induzem uma deformação na cadeia [2.5] e dão origem a novos estados dentro do “gap” que possuem energias bem definidas. A figura 2.11 ilustra, em um diagrama de bandas, a formação dos estados de pólon buraco e pólon elétron.

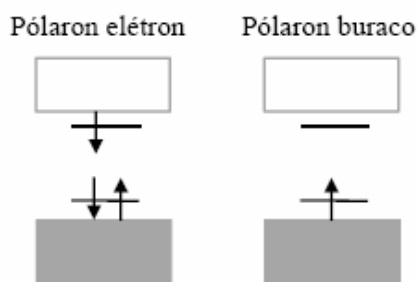


Figura 2.11 – Diagrama de bandas com a formação de um pólaron elétron e um pólaron buraco [2.6].

Ao retirar-se mais um elétron da mesma molécula temos a formação de mais um radical cátion ou a formação de um dicátion ou bipólaron positivo. Da mesma forma, se a molécula for novamente reduzida teremos um bipólaron negativo. O bipólaron pode ser definido como um par de cargas similares com spin igual a zero associado a uma distorção na cadeia. O bipólaron é termodinamicamente mais estável do que dois pólarons separados devido à repulsão coulombiana existente entre estes.

Quando ocorre excitação de uma molécula, por exemplo, através da absorção de um fóton, um elétron da HOMO é promovido para a LUMO deixando uma vacância (buraco) na HOMO. Devido a forças de interação coulombiana, o elétron e o buraco formam uma estrutura denominada éxciton. O éxciton é uma quase-partícula neutra que pode também ser resultado da interação coulombiana entre o pólaron elétron e o pólaron buraco [2.6]. A figura 2.12 mostra a relaxação da cadeia e a redistribuição da densidade eletrônica em um segmento excitado de politiofeno. Após a excitação, o segmento que abrange o éxciton passa da forma ligante aromática para a forma o antiligante quinóide com uma ligação dupla a menos no anel benzênico [2.6].

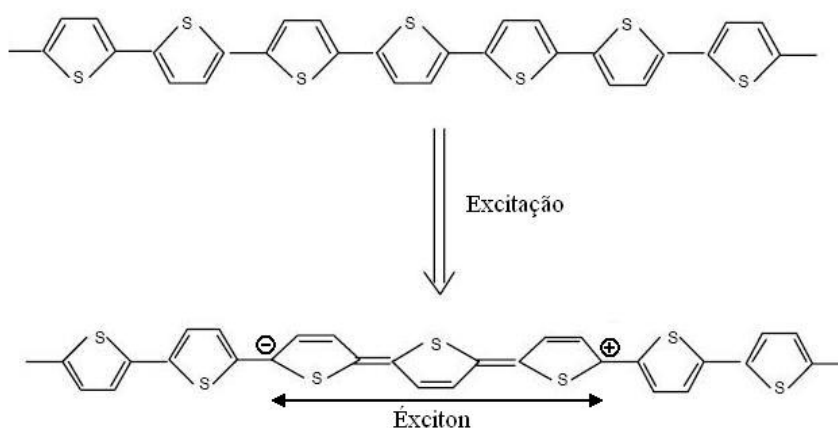


Figura 2.12 – Segmento de politiofeno com a formação do éxciton devido à combinação de um pólaron elétron e um buraco [2.8].

O éxciton é intramolecular e se estende geralmente por 3 monômeros tendo com isso um caráter unidimensional [2.6]. Devido ao seu pequeno tamanho, os éxcitons nos polímeros conjugados são caracterizados como éxcitons de Frenkel. A excitação devido à absorção de um fóton formará apenas éxcitons singlete, pois o spin do elétron excitado deve ser conservado. Todos estes éxcitons singlete a princípio decaem emitindo luz no comprimento de onda correspondente à sua energia de ligação.

A figura 2.13 mostra o éxciton singlete, pólarons elétron e buraco e bipólarons negativo e positivo. Note que a estrutura correspondente a um éxciton singlete, formado a partir da interação entre pólarons elétron e buraco, possui dois elétrons (um em cada nível de energia) com spins opostos. O pólaron buraco tem um de seus estados ocupado por um elétron, o pólaron elétron tem seus estados ocupados por 3 elétrons, o bipolaron negativo tem todos os estados ocupados e o bipolaron positivo tem todos os estados desocupados.

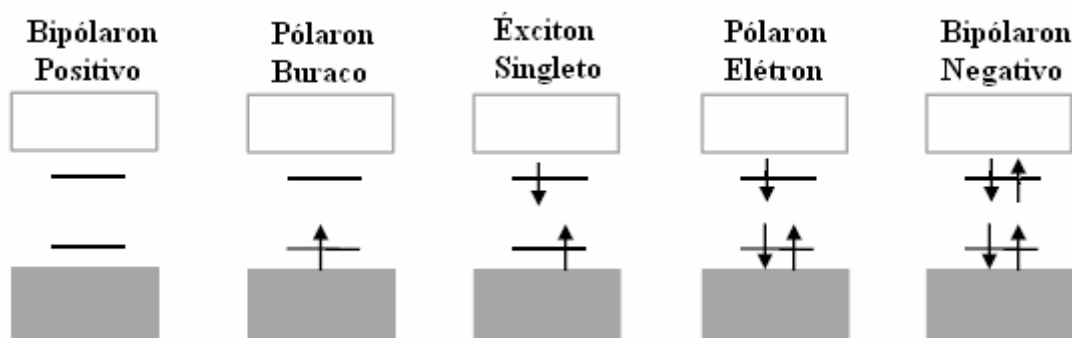


Figura 2.13 – Níveis de energia dos pólarons, bipólarons e do éxciton singlete em um polímero com estado fundamental não degenerado [2.4].

Devido ao forte acoplamento entre o portador de carga e a relaxação da rede, remover um elétron custa menos em energia do que a HOMO sugere. Da mesma forma, para agregar um elétron à molécula é necessário mais energia do que a LUMO sugere. As energias necessárias para tais processos são chamadas de potencial de ionização (“ionization potential” – I_p) e afinidade eletrônica (“electron affinity” – E_a) respectivamente [2.8].

Devido à atração elétron-buraco (ou pólaron buraco - pólaron elétron) e a relaxação estrutural da molécula, a diferença de energia entre o estado fundamental e o estado excitônico é menor que a diferença entre E_a e I_p , que por sua vez é menor que a diferença entre a HOMO e a LUMO. Podemos ter então uma certa ambigüidade na definição do “gap” de energia em semicondutores orgânicos, pois esta diferença de energia pode estar associada

ao intervalo de energia HOMO – LUMO, a $I_p - E_a$, ou ainda a $(I_p - E_a) - E_b$, onde E_b é a energia de ligação excitônica. O diagrama da figura 2.14 mostra estas diferenças em energia.

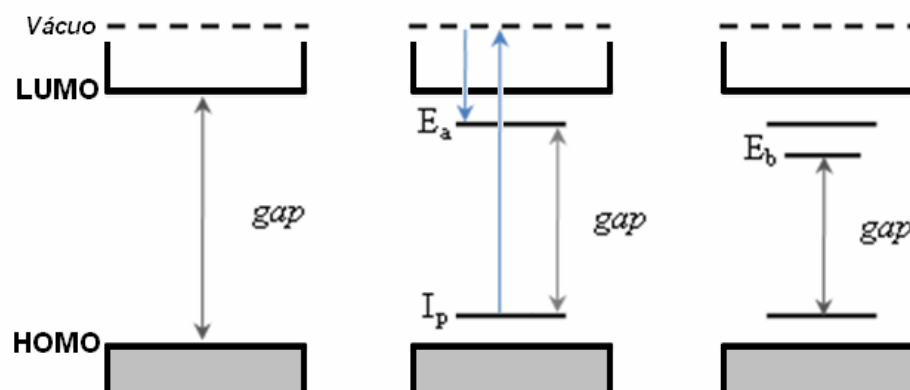


Figura 2.14 – “Gap” de energia nas representações da HOMO e LUMO, potencial de ionização (I_p) e afinidade eletrônica (E_a) em relação à energia do nível de vácuo, e energia de ligação do éxciton (E_b) [2.6].

A oxidação sucessiva de uma molécula e o aumento da dopagem leva à formação de bandas bipólaron no material, como representado na figura 2.15 [2.9].

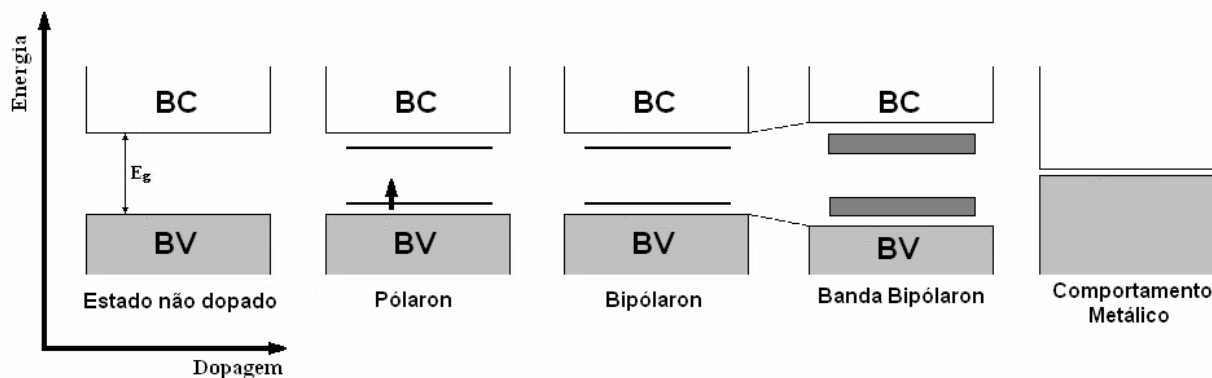


Figura 2.15 – Diagramas de bandas de energia de polímeros conjugados. Com o aumento da dopagem surgem estados de pólaron, bipólaron e bandas de bipólaron que podem levar a um comportamento metálico.

O diagrama da figura 2.15 mostra as bandas de valência e condução de um polímero conjugado. Com a dopagem do material há a formação de um pólaron e com o aumento da dopagem há a formação de um bipólaron, com estados desocupados na região do “gap”. O aumento da dopagem e a formação de mais níveis de bipólarons leva à formação de bandas de bipólaron, que provocam um aumento do “gap” de energia [2.9]. Em alguns casos

as bandas de bipólaron praticamente unem as bandas de valência e de condução, produzindo um comportamento metálico no material.

Na figura 2.16 mostramos a estrutura aromática da cadeia de politiofeno, contendo um defeito pólaron e um bipólaron. A última estrutura corresponde a uma estrutura de spin 0, que surgindo em grandes quantidades em um material pode proporcionar a formação de ‘bandas bipólaron’ na região do “gap” (figura 2.15) [2.6].

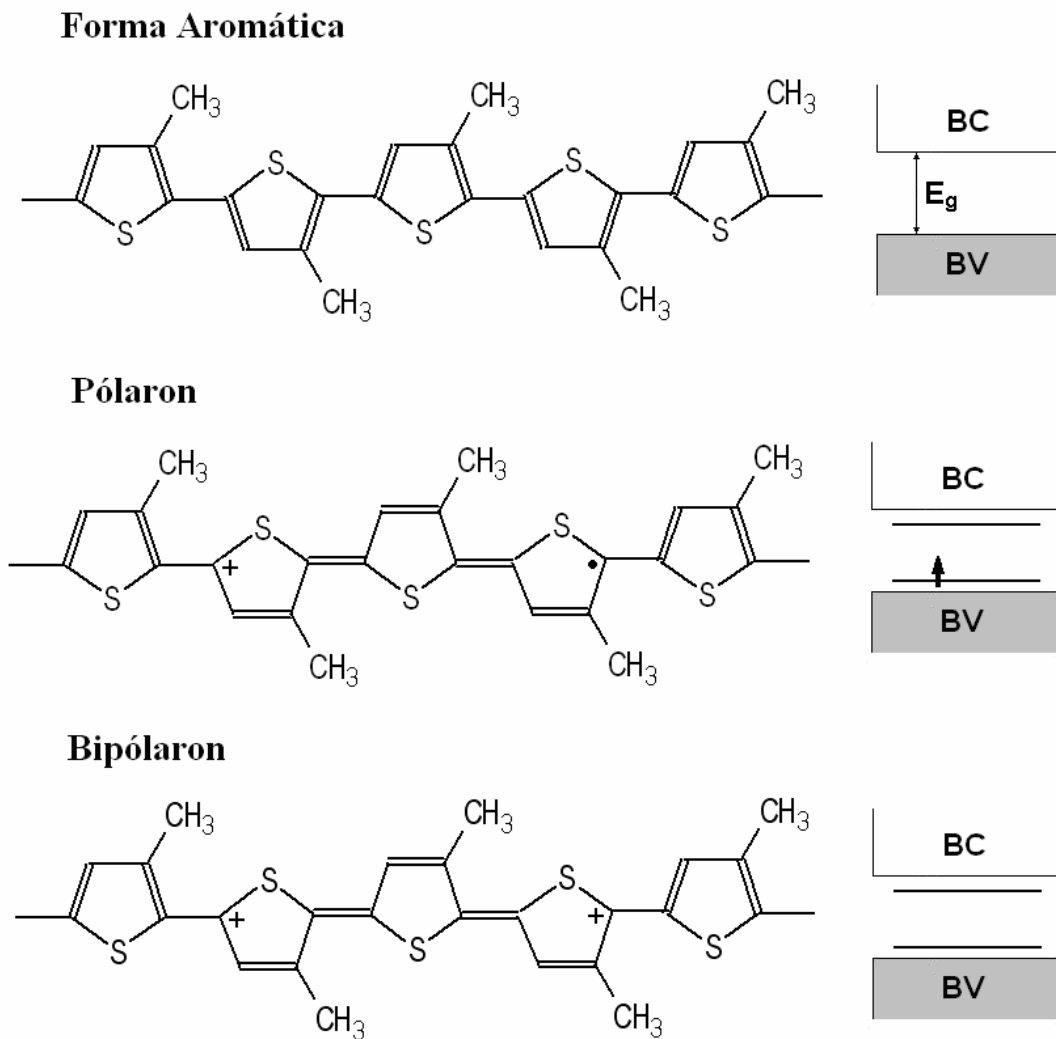


Figura 2.16 – Estrutura aromática, defeito pólaron e bipólaron num seguimento de P3MT e diagramas de banda correspondentes.

2.3 EMISSÃO DE LUZ DE MOLÉCULAS CONJUGADAS

Um elétron excitado para a LUMO pode decair para a HOMO emitindo um fóton no processo. Este processo é conhecido como fluorescência. Se a energia de excitação ocorre por radiação eletromagnética, o processo é chamado de fotoluminescência (photoluminescence – PL); se a energia se origina por fonte elétrica, é chamado de eletroluminescência (electroluminescence – EL). Na eletroluminescência há a injeção de elétrons na molécula, produzindo éxcitons tripleto e singleto, sendo que a probabilidade da formação de éxcitons tripleto é de 75% e de singleto 25%. Na fotoluminescência o spin do elétron excitado se conserva formando somente éxcitons singleto. Apenas os éxcitons singleto produzem fluorescência, pois a recombinação de éxcitons tripleto é proibida devido ao princípio de exclusão de Pauli.

Na figura 2.17 mostramos um diagrama com duas curvas de energia potencial com relação à posição nuclear de carbonos. As curvas descrevem o estado fundamental S_0 e o primeiro estado excitado S_1 de uma ligação química, com a distância de equilíbrio r_0 sendo o comprimento de ligação no estado fundamental.

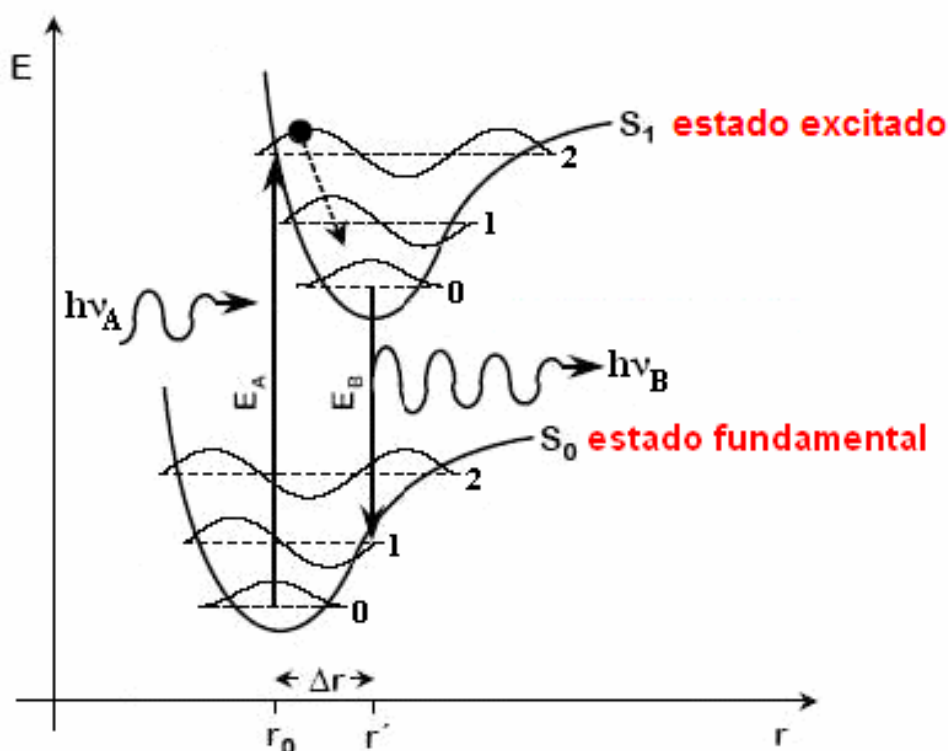


Figura 2.17 – Princípio de Franck-Condon, onde E_A é a energia de absorção, E_B a energia de emissão, r_0 a posição de equilíbrio e Δr o deslocamento nuclear.

Um elétron no estado fundamental S_0 , na posição de equilíbrio r_0 , é excitado por um fóton com energia $h\nu_A$. O estado excitado S_1 possui comprimento de ligação maior que o estado fundamental, o que leva a um rearranjo da molécula e das posições nucleares. O elétron relaxa vibracionalmente e decai emitindo energia $h\nu_B$ com uma velocidade muito maior que a do rearranjo da molécula. Esse processo de absorção e emissão é governado pelo princípio de Franck-Condon: as transições eletrônicas são muito mais rápidas que o rearranjo nuclear.

O comprimento de ligação no estado excitado S_1 é maior devido ao orbital antiligante π^* . As linhas tracejadas horizontais representam os estados vibracionais das ligações onde as distâncias nucleares oscilam em torno da posição de equilíbrio r_0 no limite da intersecção da linha horizontal com a curva de energia potencial. À temperatura ambiente, praticamente todas as ligações estarão no seu estado fundamental (S_0), pois os níveis vibracionais são separados por energias da ordem de 0,1 eV o que corresponde a aproximadamente 1100 K.

No estado excitado haverá uma rápida relaxação não radiativa (da ordem de 10^{-12} s) até o nível vibrônico mais baixo em um processo conhecido como conversão interna. No nível vibrônico mais baixo do estado eletrônico excitado, um fóton pode (depois de 10^{-9} s) ser re-emitido devido à recombinação elétron-buraco. Este fóton pode possuir energias correspondentes à diferença entre o nível vibrônico excitado mais baixo e o estado fundamental (transição 0-0), ou primeiro nível vibracional (transição 0-1), ou o segundo nível vibracional (transição 0-2), etc.

Na figura 2.18 mostramos processos de absorção e emissão entre os estados eletrônicos fundamental (S_0) e excitado (S_1) de uma molécula orgânica e a sua respectiva estrutura vibracional. Na parte inferior da figura mostramos os respectivos espectros de absorção e emissão como exemplo.

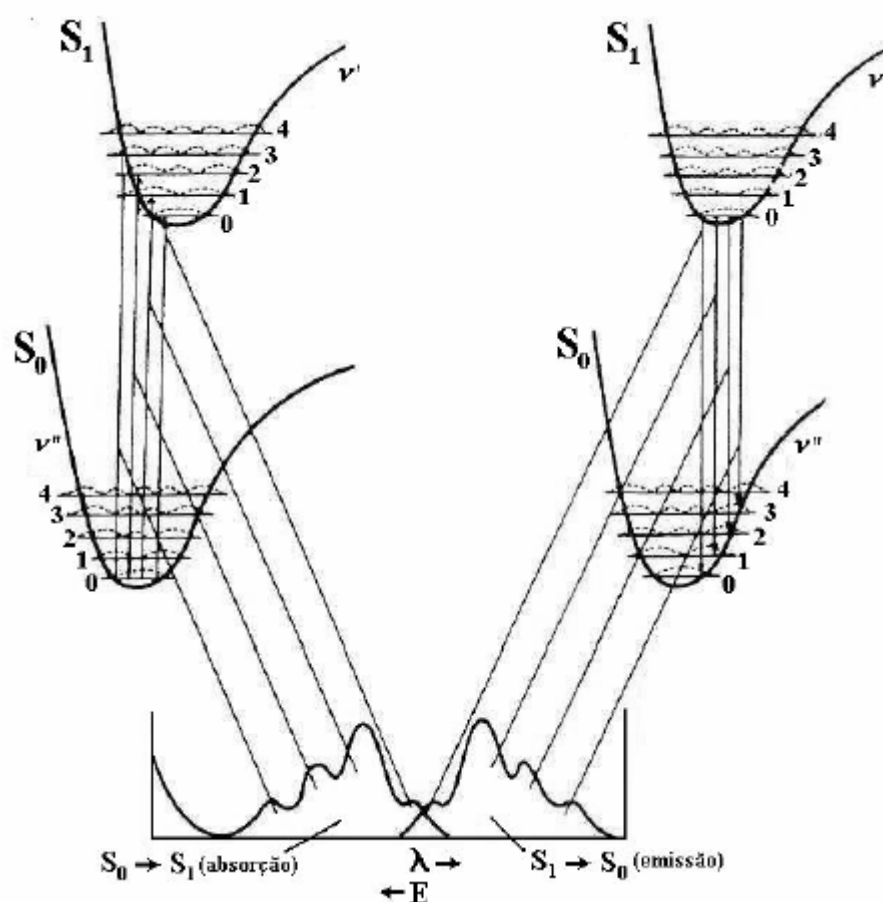


Figura 2.18 – Processos de absorção e emissão de um polímero conjugado [2.4].

No exemplo da figura 2.18, a absorção e a emissão 0-0 têm a mesma energia, mas na maioria dos casos a energia emitida é menor do que a absorvida devido ao fenômeno chamado deslocamento de Stokes (“Stokes shift”). Este deslocamento resulta do processo de relaxação vibrônica (processo intramolecular) e da interação das moléculas com a vizinhança (processo intermolecular). Ambos os processos são não-radiativos.

A partir da excitação por fótons do estado fundamental S_0 para um estado excitado S_n , vários tipos de transições radiativas e não-radiativas podem ocorrer [2.6]. A figura 2.19 mostra o diagrama de Perrin-Jablonski que representa estas transições. No diagrama as setas onduladas indicam a geração de fônons e as setas retilíneas indicam a geração de fótons. Na parte inferior do diagrama de processos de recombinação mostramos exemplos de espectros de absorção, fluorescência e fosforescência.

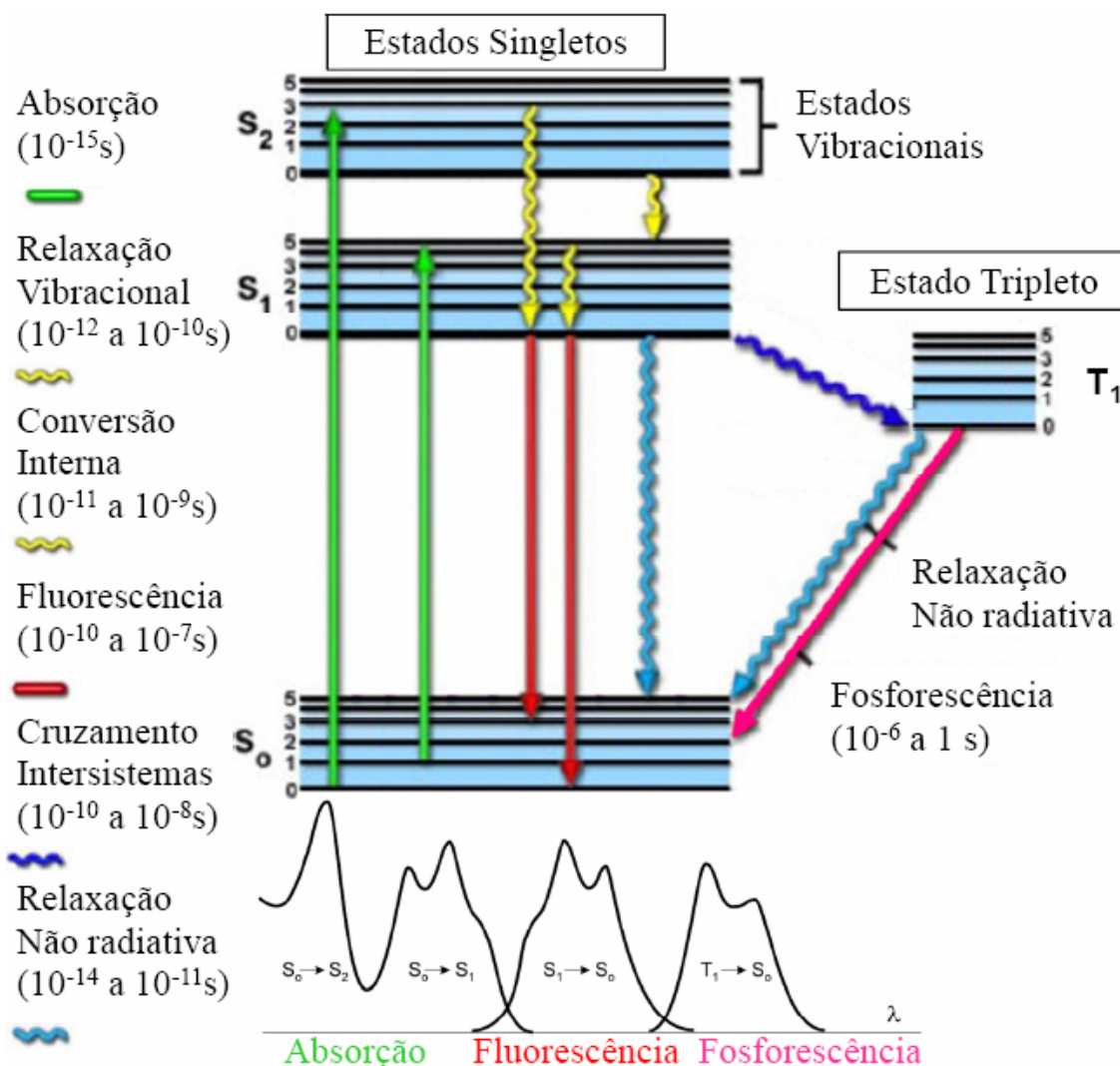


Figura 2.19 – Diagrama de Perrin-Jablonski onde as setas retilíneas indicam processos envolvendo fótons e as onduladas envolvendo fônons. Na parte inferior mostramos exemplos de espectros de absorção, fluorescência e fosforescência [2.6].

Os diferentes processos não-radiativos intermoleculares competem com os processos radiativos e não-radiativos intramoleculares. Para explicar a transferência de energia não radiativa de segmentos de menor conjugação para segmentos de maior conjugação (difusão espectral), a migração Förster e a migração por *hopping* são sugeridas [2.7].

A migração Förster consiste na doação de energia de uma molécula excitada para outra molécula aceitadora no estado fundamental. Após a excitação óptica, a molécula excitada pode transferir energia para a molécula vizinha com maior grau de conjugação e esta, inicialmente no estado fundamental, passa para o estado excitado e pode transferir sua energia para uma outra molécula também de maior grau de conjugação, e assim por diante. Durante o

processo, uma determinada molécula possuirá maior probabilidade de se recombinar radiativamente ao invés de transferir mais uma vez sua energia para a molécula vizinha, possibilitando a emissão de luz, como ilustrado na figura 2.20.

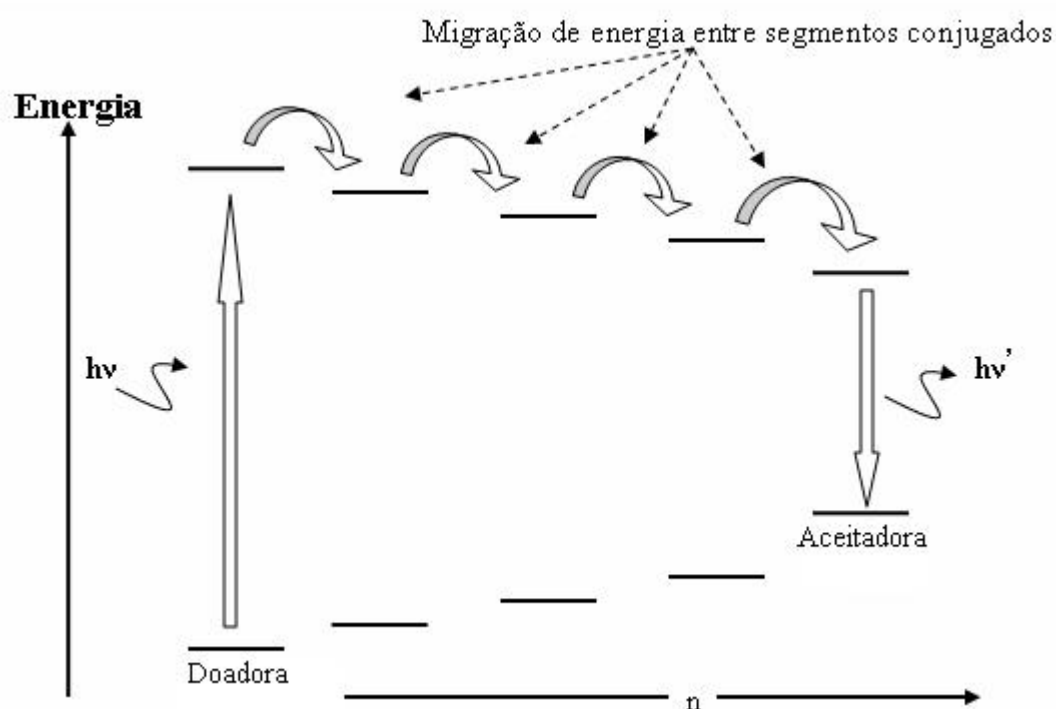


Figura 2.20 – Transferência de energia de Förster entre moléculas com diferentes graus de conjugação [2.7].

O segundo tipo de migração, a migração por *hopping*, corresponde ao tunelamento dos portadores de carga entre as moléculas, exigindo assim a superposição das funções de onda dos estados inicial e final. Devido a isto, a migração de Förster é mais aceita.

2.4 MODOS VIBRÔNICOS DAS MOLÉCULAS

Na figura 2.21 ilustramos uma curva de energia potencial em função da distância entre dois átomos, destacando os primeiros níveis vibracionais. Esta curva descreve a ligação covalente entre os átomos em uma molécula diatômica. Para movimentos de pequena amplitude, podemos aproximar a curva de energia potencial por um oscilador

harmônico que possui níveis vibracionais discretos de energia igualmente separados, representados pelas linhas horizontais. Esses níveis de energia obedecem à fórmula:

$$E_n = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (2.1)$$

Onde h é a constante de Planck, n é o número quântico que indica o nível de energia ($n = 1$ para o estado fundamental, $n = 2$ para o primeiro estado excitado, etc) e ν é a frequência de oscilação em que os átomos vibram.

Em uma molécula simples composta por dois átomos, observamos o movimento de vibração do tipo estiramento, ilustrado na parte inferior da figura 2.21. Se uma energia aplicada sobre as moléculas é maior que a energia de ligação, a ligação é quebrada.

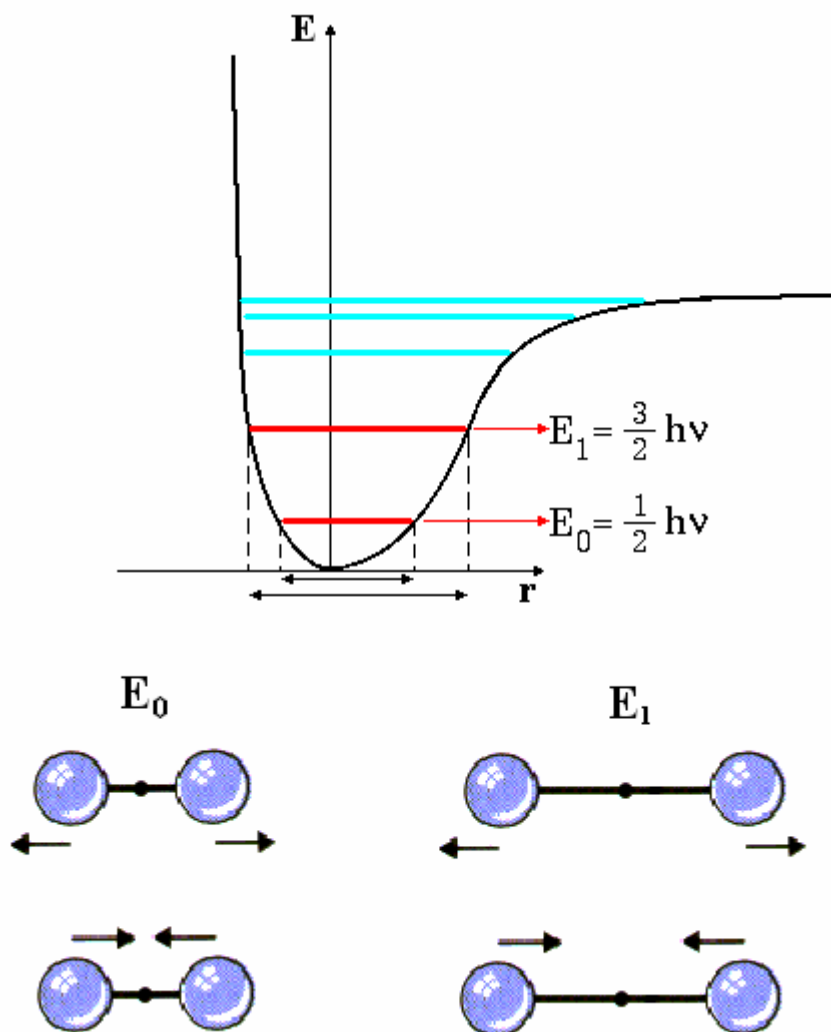


Figura 2.21 – Curva de energia potencial da ligação e representação do movimento vibracional entre dois átomos nos primeiros níveis vibrônicos.

Em uma molécula mais complexa, por exemplo, o metano que contém 5 átomos (1 carbono e 4 hidrogênios), as ligações têm seis tipos de vibração: estiramento simétrico onde duas ligações aumentam e diminuem sua distância com relação ao átomo central ao mesmo tempo; estiramento assimétrico onde duas ligações aumentam e diminuem sua distância com relação ao átomo central alternadamente; deformação assimétrica no plano das ligações da molécula onde duas ligações movimentam-se em rotação (*rocking*); deformação simétrica no plano das ligações da molécula onde duas ligações movimentam-se como uma tesoura (*scissoring*); deformação simétrica fora do plano da molécula onde duas ligações movimentam-se como um balanço (*wagging*); e deformação assimétrica fora do plano da molécula onde duas ligações movimentam-se em giro (*twisting*) com relação ao átomo central.

A vibração total da molécula será uma combinação destes seis movimentos e para melhor compreensão, eles estão ilustrados na figura 2.22.

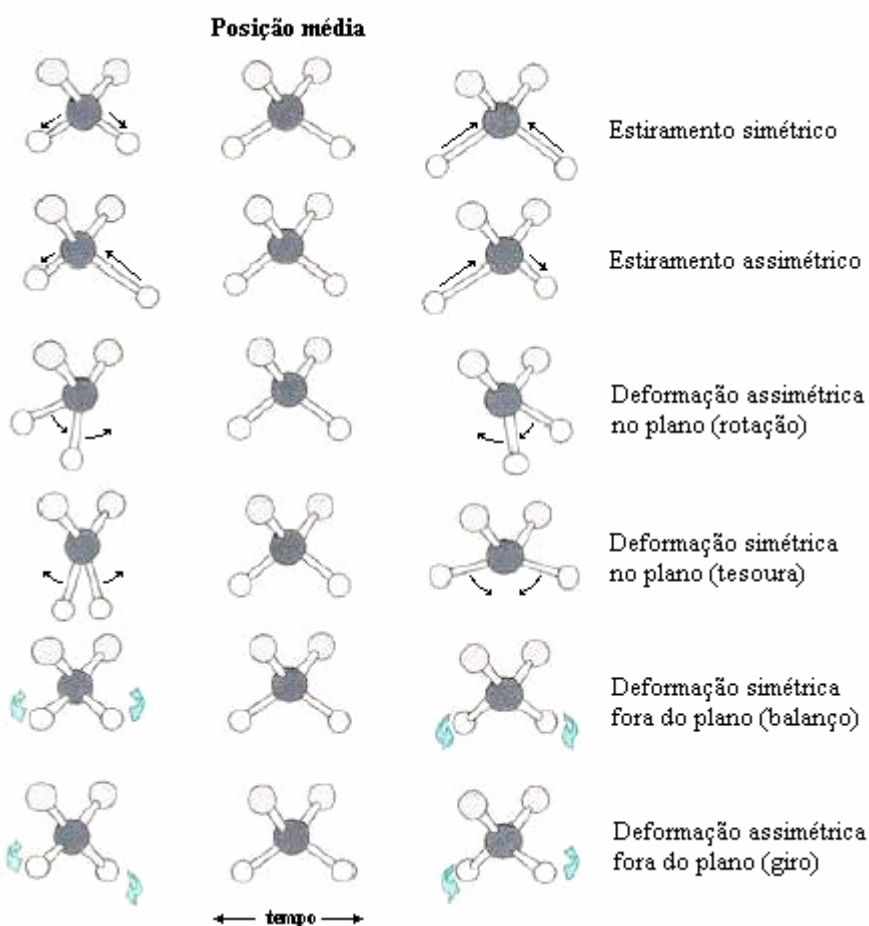


Figura 2.22 – Tipos de vibração de uma molécula de metano.

As moléculas que compõem os polímeros conjugados são muito maiores e mais complexas que os exemplos aqui colocados. Cada tipo de vibração ocorre em energias específicas [geralmente dado em números de onda (cm^{-1})] e a identificação das vibrações da molécula possibilita a caracterização do material em termos de suas ligações químicas.

A molécula de tiofeno que compõe a molécula de P3MT, sendo um heterocíclico aromático, possui vibração de estiramento das ligações simples e duplas (C-C, C-S, C-H e C=C), deformações do anel, deformações fora do plano ou no plano do anel das ligações C-H. A figura 2.23 ilustra a molécula do tiofeno para a visualização das ligações simples C-C (azul), C-S (roxo), C-H (vermelho) e da ligação dupla C=C (verde).

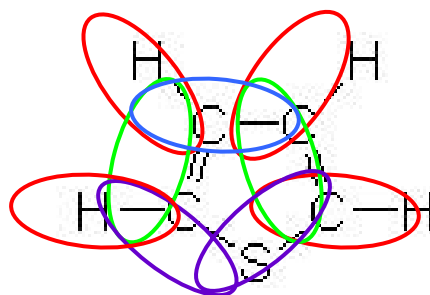


Figura 2.23 – Molécula de tiofeno com indicação das ligações C-C (azul), C-S (roxo), C-H (vermelho) e C=C (verde).

As deformações C-H fora do plano do anel ocorrem em $\sim 781 \text{ cm}^{-1}$ ($0,097 \text{ eV}$), no plano ocorrem em $\sim 1107 \text{ cm}^{-1}$ ($0,137 \text{ eV}$) [2.10]. Os estiramentos simétrico e anti-simétrico C=C ocorrem em $\sim 1437 \text{ cm}^{-1}$ ($0,178 \text{ eV}$) e $\sim 1491 \text{ cm}^{-1}$ ($0,185 \text{ eV}$) respectivamente [2.10] e etc. Podemos ter certeza que o polímero foi formado quando observamos a vibração da ligação C-C nos carbonos 2 e 5 em vez da vibração C-H.

3 INTRODUÇÃO Ao POLI(3-METILTIOFENO)

3.1 HETEROCÍCLICOS

Compostos heterocíclicos são sistemas aromáticos plano-conjugados de anéis com nuvens de elétrons π deslocalizados. São compostos orgânicos cíclicos estáveis que contém no seu anel um ou mais átomos diferentes do carbono (heteroátomos). Alguns exemplos de heterocíclicos são: o tiofeno, o furano e o pirrol, cujos heteroátomos são o enxofre (S), o oxigênio (O) e o nitrogênio (N) respectivamente.

Poliheterocíclicos apresentam cadeias carbônicas com ligações sp^2p_x em uma estrutura análoga ao $cis-(CH)_x$ [3.1] estabilizada pelo heteroátomo através de ligações covalentes com os carbonos vizinhos. Esta estrutura pode ser visualizada na figura 3.1. Na figura 3.1b pode-se verificar que a parte conjugada da cadeia é análoga ao $cis-(CH)_x$ e não passa pelo heteroátomo.

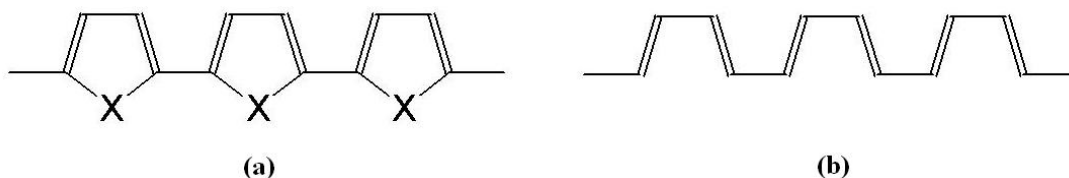


Figura 3.1 – (a) Poliheterocíclico, com X = S ou O ou N, (b) e poliheterocíclico sem os heteroátomos, análogo a uma estrutura $cis-(CH)_x$.

Estes polímeros diferem do $(CH)_x$ pelo seu estado fundamental não degenerado devido à diferença energética das duas formas mesoméricas: a aromática e a quinóide [3.1]. Diferem ainda quanto à sua estabilidade em condições ambiente e sua versatilidade estrutural a qual permite a modulação de suas propriedades eletrônicas e eletroquímicas pela manipulação da estrutura do monômero.

3.2 POLITIOFENO E POLI(3-ALQUILTIOFENOS)

A molécula de tiofeno é um hidrocarboneto com 4 átomos de hidrogênio (H) e um átomo de enxofre ligados a 4 átomos de carbono, formando um pentágono regular. Sua fórmula química é C_4H_4S e sua estrutura pode ser vista na figura 3.2.

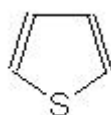


Figura 3.2 – Molécula de tiofeno (monômero).

Na figura 3.3 apresentamos a cadeia de politiofeno nas formas benzênica e quinônica. A forma benzênica corresponde a uma estrutura de menor energia. O heteroátomo de enxofre contribui para aumentar o acoplamento da cadeia dando estabilidade à molécula.

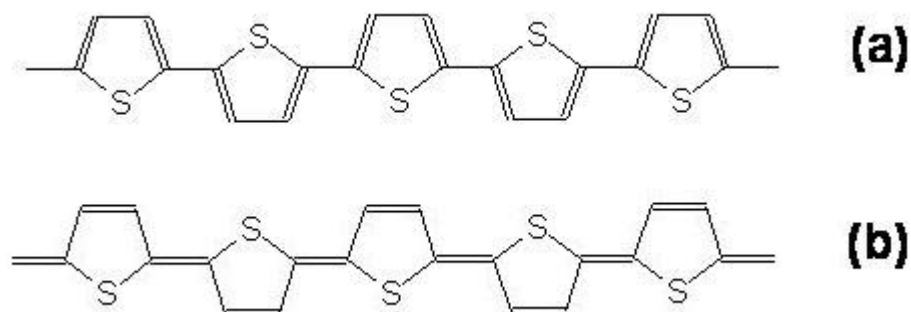


Figura 3.3 – Estrutura (a) benzênica e (b) quinônica do politiofeno.

Na figura 3.4 redesenhamos as cadeias da figura 3.3 sem os átomos de enxofre e obtemos a estrutura de uma cadeia de polieno sp^2p_x que consiste em quatro segmentos de carbono trans ligados por uma unidade cis [3.2]. Nesta estrutura o estado fundamental é não-degenerado como podemos ver no diagrama de energia da figura 3.5. A diferença de energia entre as duas estruturas é pequena, maior que zero (como no trans- $(CH)_x$) e menor que a energia do cis- $(CH)_x$.

A consequência dessa não degenerescência é que o material não pode suportar sólitons estáveis. A criação de um par de sólitons separados a certa distância custaria uma energia maior que zero e da ordem da diferença de energia ΔE multiplicada pela distância entre os sólitons na cadeia. Este “confinamento” linear em energia leva às estruturas de menor energia para transporte de carga nestas cadeias. Estas estruturas são os bipólarons.

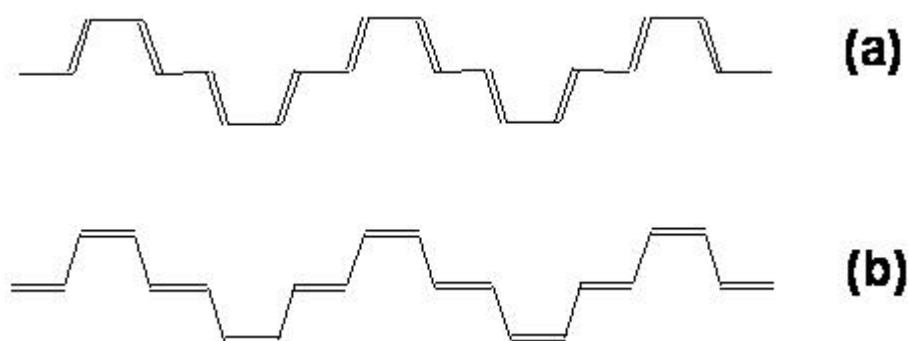


Figura 3.4 – Estrutura (a) benzênica e (b) quinônica do politiofeno, redesenhada sem o enxofre.

Na figura 3.5 mostramos o diagrama de energia de estruturas quinônicas e benzênicas mostrados na figura 3.4, e a diferença de energia ΔE entre elas.

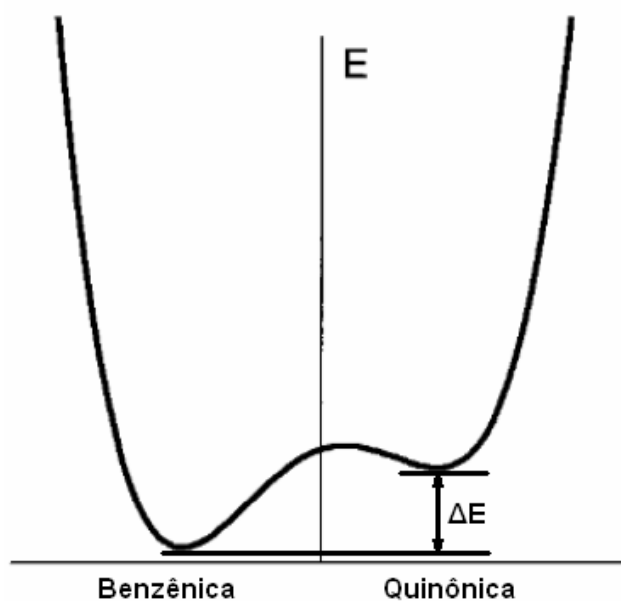


Figura 3.5 – Diagrama esquemático de energia da estrutura do politiofeno sem os átomos de enxofre (parte conjugada) com as diferentes energias para as estruturas benzênica e quinônica.

Os poli(3-alkiltiofenos) (P3ATs) são derivados do politiofeno, diferenciando-se por um grupo alquil ligado ao carbono 3 (ou 4). As alquilas obedecem a fórmula geral:

$$C_nH_{2n+1} \quad (3.1)$$

onde C é o carbono, H o hidrogênio e n é o número de átomos de carbono. Alguns monômeros precursores de poli(3-alkiltiofenos) podem ser vistos na figura 3.6.

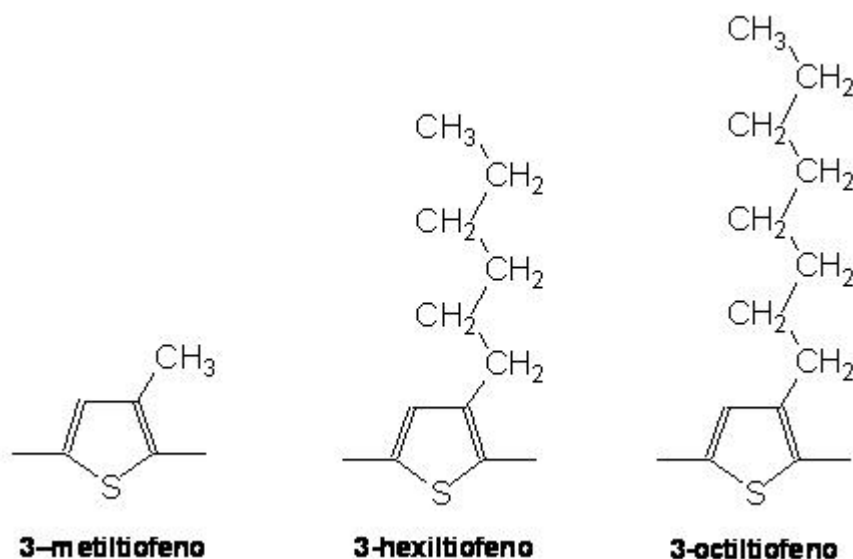


Figura 3.6 – Exemplos da estrutura dos monômeros de 3AT com n = 1, 6 e 8 respectivamente.

Os P3ATs, devido à presença do grupo alquil, apresentam um aumento significativo da solubilidade, da fusibilidade e da luminescência em comparação ao politiofeno. E, como o tiofeno, também possuem propriedades de eletrocromismo, termocromismo e solvatocromismo. Cada uma destas propriedades varia em função da quantidade de átomos de carbono que compõem os grupos alquil.

3.2.1 “Gap” dos Poli(3-alkiltiofenos)

Vários trabalhos sugerem que o “gap” de energia dos P3ATs com diferentes comprimentos da cadeia alquílica deve ser o mesmo, uma vez que este radical não é

conjugado [3.1, 3.3, 3.5]. A recombinação de portadores excitados só ocorre em cadeias que apresentam conjugação. Entretanto, o “gap” de energia dos materiais poliméricos além de depender fortemente do comprimento de conjugação médio de acordo com Bin et al. [3.14] também depende do confinamento dos portadores nestes materiais. McCullough et al. [3.4] observaram maiores comprimentos de conjugação em P3ATs com maior cadeia alquílica e outros estudos mostram [3.3, 3.8] que o comprimento da cadeia alquílica influencia no confinamento dos portadores de carga. Günes et al. [3.16] afirma entretanto que o “gap” obtido eletroquimicamente aumenta sistematicamente com cadeias alquílicas mais longas, enquanto a razão entre segmentos conjugados e não-conjugados diminui [3.16]. Assim, a discussão da influência do comprimento do radical alquil sobre o “gap” ainda é uma questão a ser melhor discutida.

Existe uma contradição na literatura com relação ao valor do “gap” de energia destes materiais. Encontramos valores para o “gap” dos poli(3-alquiltiofenos) que vão de 1,88eV [3.14] a 2,1eV [3.13]. Esta grande variação do “gap” de energia pode estar associada a vários fatores, tais como as condições de síntese, concentração e pureza dos reagentes, nível de dopagem do material e ao método de obtenção do “gap” através das curvas de absorção.

A concentração dos eletrólitos e o potencial aplicado na síntese estão diretamente ligados a concentração de dopantes. A concentração do monômero e pureza dos reagentes influenciam na morfologia do material. A temperatura, o tipo dos reagentes utilizados e todas as outras condições de síntese influenciam no comprimento de conjugação e, portanto, no valor do “gap”. No entanto, as informações sobre a síntese são muitas vezes apresentadas de forma incompleta na literatura, o que leva a comparações entre amostras com diferentes níveis de concentração de dopantes e diferentes morfologias.

O “gap” é geralmente obtido de medidas de absorção [3.2, 3.6, 3.7, 3.13]. A obtenção do “gap”, entretanto, é realizada por diferentes métodos teóricos e empíricos. Dentre os métodos para a obtenção do “gap”, em um gráfico da absorbância em função do comprimento de onda, encontramos: (a) traçar uma reta que segue a inclinação do espectro de absorção (figura 3.7 – linha contínua em azul) [3.6]; (b) traçar uma reta média entre o início e o topo da transição π - π^* (figura 3.7 – linha tracejada em preto) [3.5]; (c) definir um ponto no início da transição π - π^* [3.7, 3.13] e traçar uma linha reta vertical (figura 3.7 – pontilhado em vermelho). A intersecção das retas com o eixo do comprimento de onda permite definir o comprimento de onda de corte (λ_c), ou o valor do “gap”.

A figura 3.7 ilustra os métodos (a), (b) e (c) para a obtenção do “gap” a partir do espectro de absorção obtido por Therézio para o P3OT [3.5] à temperatura ambiente. No mesmo espectro, obtemos o “gap” do P3OT em aproximadamente 590nm (2,10eV), 610nm (2,03eV) e 650nm (1,91eV) usando os métodos (a), (b) e (c) respectivamente. Uma diferença de 0,19eV, portanto entre o maior valor [método (a)] e o menor valor [método (b)]. Com o método (a), Micaroni [3.6] obtém a “gap” de energia em 654nm (1,896eV) para o P3MT. Therézio [3.5] utilizando o método (b) encontra valores do “gap” que variam de 2,13 a 2,17eV para o P3OT em diferentes níveis de dopagem. Nicho et al. [3.7], utilizando o método (c), obtém o “gap” do P3OT e do P3MT em torno de 2eV e, utilizando o mesmo método, Chung et al. [3.2] obtém a “gap” de energia em 2,1eV para o P3MT. Verifica-se, portanto, que os diferentes métodos levam a uma divergência no valor do “gap” nas diferentes amostras. O intervalo entre o maior e o menor valor do “gap” de energia encontrado na literatura analisada é de 0,27eV para os P3ATs.

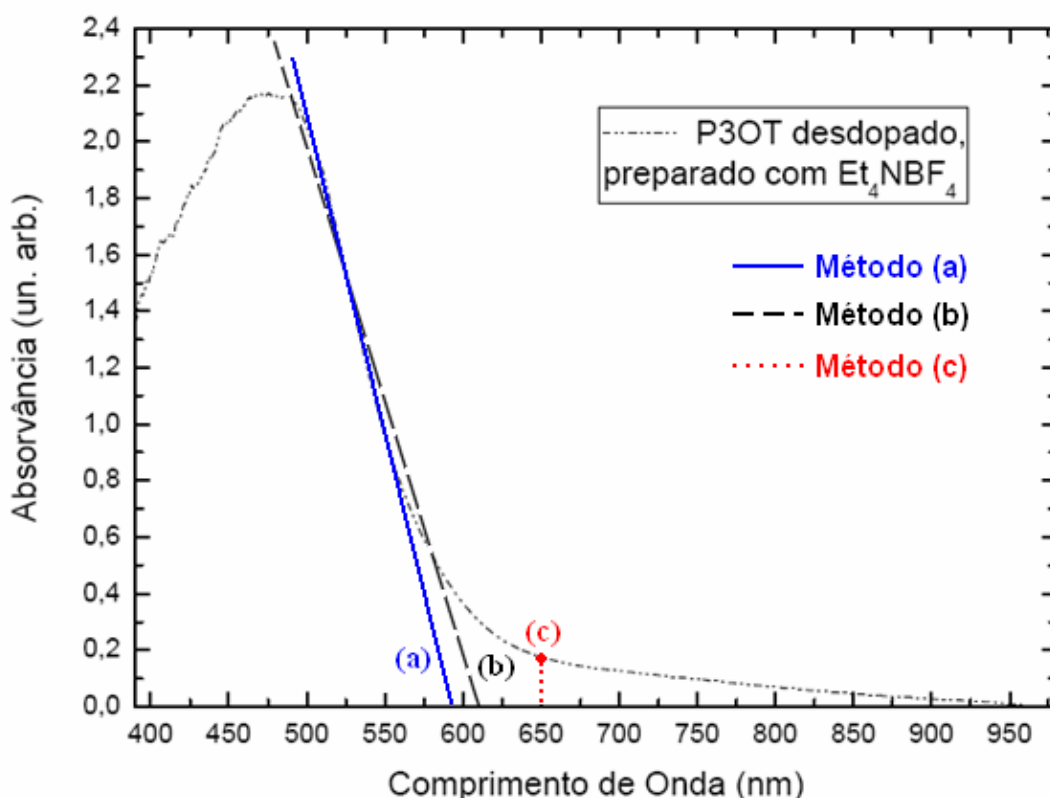


Figura 3.7 – Obtenção do “gap” através do espectro de absorção usando o método (a – contínuo em azul) com $E_g \cong 590\text{nm}$, usando o método (b – tracejado em preto) com $E_g \cong 610\text{nm}$ e usando o método (c – pontilhado em vermelho) com $E_g \cong 650\text{nm}$. [3.5 – com modificações].

Um método que consideramos mais adequado consiste em obter o “gap” em torno do ponto médio em energia entre o início e o topo da transição π - π^* [3.17]. Isto se deve ao fato de que podemos ter nos espectros de absorção processos associados à cadeias com diferentes comprimentos de conjugação, o que por sua vez pode originar diferentes “gaps” de energia.

3.2.2 Luminescência dos Poli(3-alkiltiofenos)

Yoshino et al. [3.8] obtiveram espectros de luminescência de poli(3-alkiltiofenos) com diferentes grupos alquil e observaram o comportamento da intensidade de luminescência em função do comprimento da cadeia alquílica. Ohmori et al. [3.3] obtiveram espectros de emissão de P3ATs de diodos emissores de luz com resultados semelhantes. Os resultados obtidos por Yoshino et al. [3.8] são mostrados na figura 3.8.

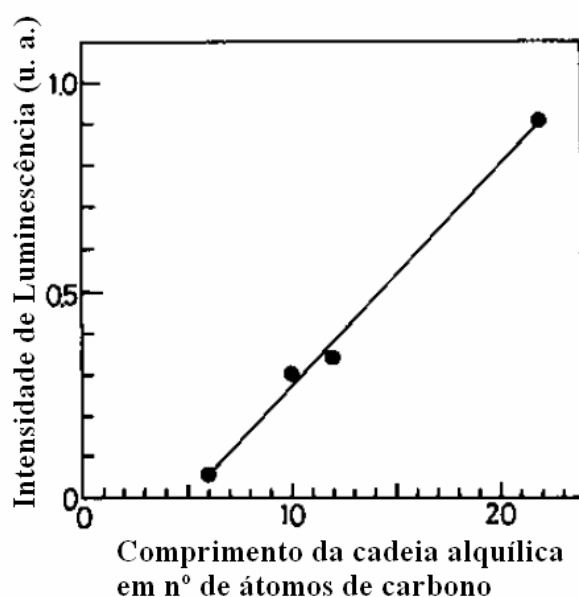


Figura 3.8 – Dependência da intensidade de fotoluminescência em função do comprimento da cadeia alquílica em números de átomos de carbono. [3.8].

Com maiores comprimentos da cadeia alquílica, a luminescência será mais intensa do que com cadeias alquílicas mais curtas [3.3, 3.8]. Isto ocorre devido à dinâmica dos portadores de carga. Em P3ATs com grandes cadeias alquílicas, a probabilidade de

transferência dos portadores de uma cadeia para a outra diminui, pois as cadeias principais conjugadas estão mais distantes devido à cadeia alquílica. Isto aumenta o confinamento dos portadores nas cadeias principais. Aumentando o confinamento, a densidade de espécies excitadas (elétrons, pólarons, bipólarons) também aumenta, resultando numa maior eficiência quântica no processo de luminescência.

Yoshino et al. [3.8] observam que a intensidade de fotoluminescência nos P3ATs varia com o aumento da temperatura até atingir a temperatura de fusão do material diminuindo a partir daí. Na figura 3.9 mostramos os espectros de PL do poli(3-dodeciltiofeno) (P3AT-12) obtidos por Yoshino et al. [3.8].

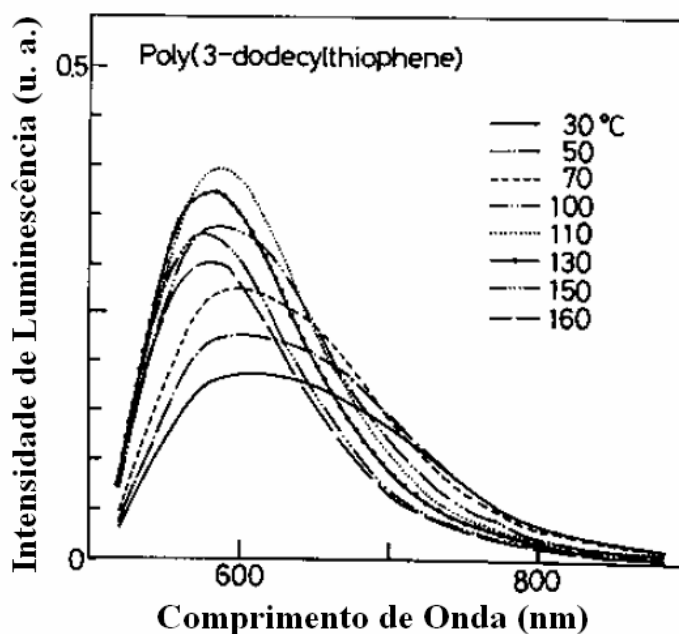


Figura 3.9 – Espectros de PL do poli(3-dodeciltiofeno) (P3AT-12) com variação de temperatura de 30°C a 160°C [3.8].

Na figura 3.10 mostramos a dependência da intensidade de PL em função da temperatura para P3ATs com diferentes números de átomos de carbono na cadeia alquílica [3.8].

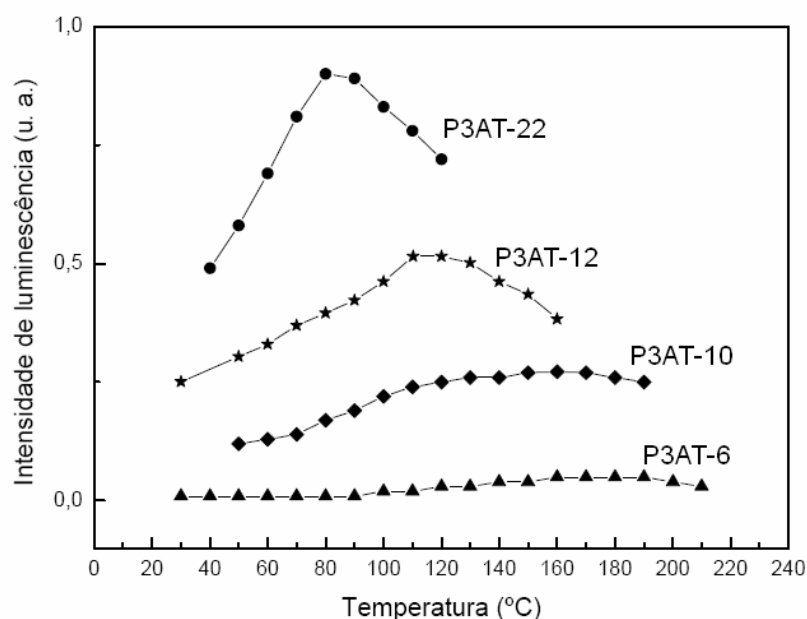


Figura 3.10 – Dependência da intensidade de fotoluminescência em função da temperatura de P3ATs com 22, 12, 10 e 6 carbonos na cadeia alquílica [3.8].

Verifica-se um aumento acentuado da intensidade de PL para o P3AT com 22 carbonos na cadeia alquílica até 80°C (temperatura de fusão deste material) e um decréscimo da intensidade com o polímero na fase líquida (temperaturas maiores que 80°C). Para os P3ATs com cadeia alquílica mais curta, a temperatura de fusão é mais alta e o aumento da intensidade de PL com a temperatura é menos acentuado.

Este comportamento é chamado anômalo quando comparado ao comportamento de semicondutores inorgânicos onde a intensidade de PL diminui com a temperatura, devido ao aumento da probabilidade de recombinação não-radiativa. O comportamento da intensidade de luminescência nos P3ATs pode ser explicado qualitativamente em termos da mudança conformacional da cadeia conjugada com a temperatura e sua influência na dinâmica dos portadores de carga. Com o aumento da temperatura, a coplanaridade de anéis tiofeno vizinhos diminui devido ao aumento de torções. Este efeito diminui também o comprimento de conjugação, confinando os portadores de carga e aumentando a intensidade de PL [3.3, 8]. A diminuição do comprimento de conjugação deve também mudar a energia de recombinação dos portadores. Este processo explica também o termocromismo dos P3ATs [3.8].

3.3 POLI(3-METILTIOFENO)

O 3-metiltiofeno (3MT) é uma molécula constituída por um tiofeno com um radical metil no carbono n°3. Metil é um radical alcoila monovalente constituído de apenas um carbono ligado diretamente com três hidrogênios devido à tetravalência do carbono. O radical metil é o menor radical alquil com $n=1$. Na figura 3.11 mostramos o monômero de 3MT que, com n monômeros, forma o poli(3-metiltiofeno) (P3MT).

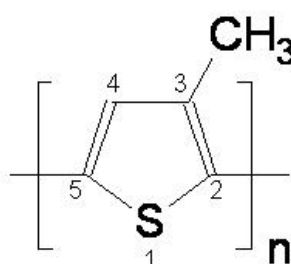


Figura 3.11 – Poli(3-metiltiofeno).

A formação do polímero é feita pela ligação dos carbonos nas posições 2 e 5 do monômero.

3.3.1 Síntese eletroquímica do Poli(3-metiltiofeno)

A técnica de síntese eletroquímica consiste em aplicar uma diferença de potencial externa entre dois eletrodos mergulhados em uma solução eletrolítica contendo o monômero. Esta diferença de potencial gera uma reação química que leva à formação do polímero e este processo é chamado de síntese eletroquímica. As diferentes etapas deste processo são apresentadas na figura 3.12. A polimerização de heterocíclicos de 5 membros proposta é baseada em mecanismos análogos aos das conhecidas reações de acoplamento de compostos aromáticos [3.1].

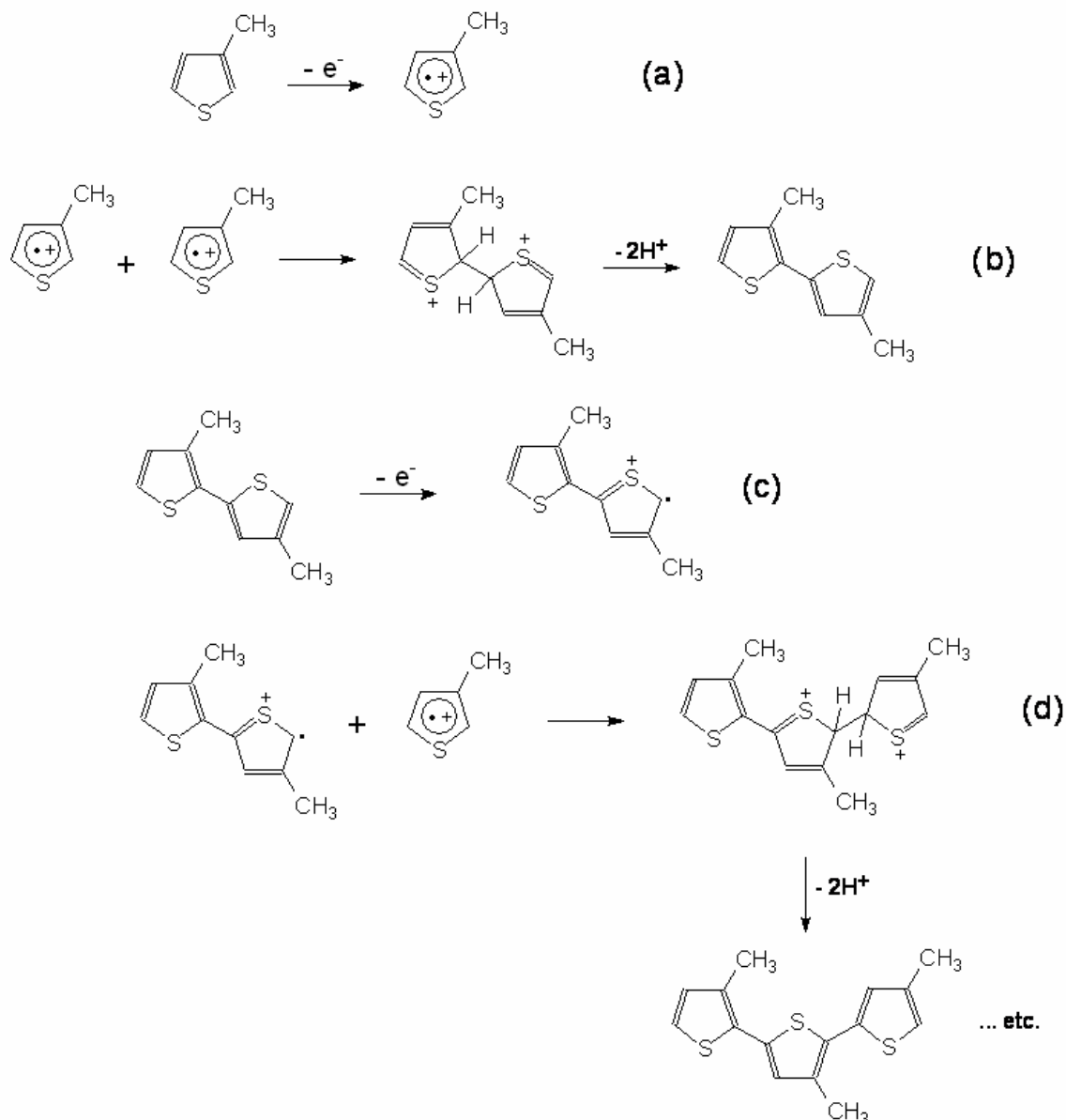


Figura 3.12 – Mecanismo da síntese de poli(3-metiltiofeno) (P3MT)

Inicialmente aplicamos uma diferença de potencial entre os eletrodos mergulhados na solução contendo o monômero de 3MT. Esta diferença de potencial retira um elétron do monômero formando um radical cátion (a). Uma alta concentração dessas espécies se mantém sobre a superfície do ânodo (eletrodo de trabalho) devido ao fato da taxa de transferência de elétrons exceder a taxa de difusão dos monômeros da solução para a superfície do eletrodo. O processo seguinte se dá por reação química, onde a paridade de spin de dois radicais cátion age na formação de um dímero, liberando dois prótons (2H^+) (b). A tendência à aromatização é o que leva a esta reação química. O acoplamento dos radicais

cátion ocorre de forma aleatória, mas a probabilidade é maior para os carbonos 2 e 5 devido à alta densidade de elétrons- π desemparelhados nestas posições [3.9].

Ainda aplicando a diferença de potencial, um elétron é retirado do dímero (c), já que este é mais facilmente oxidado que o monômero e é ainda mais suscetível às reações de acoplamento de radicais cátion (d) [3.1, 3.6]. Este mecanismo de polimerização continua até o oligômero atingir um comprimento crítico e se tornar insolúvel no meio eletrolítico. Atingida esta condição, o oligômero precipita sobre a superfície do eletrodo de trabalho. Este processo de polimerização descrito, entretanto, é muito simplificado no que diz respeito à natureza desse limite para precipitação e o papel exato dos oligômeros no início da deposição sobre o eletrodo de trabalho.

3.3.2 Processos de dopagem e desdopagem do Poli(3-metiltiofeno)

Durante a polimerização, os ânions da solução eletrolítica acoplam aleatoriamente às cargas positivas – de monômeros, dímeros, oligômeros, etc. – decorrentes da oxidação. Este processo é equivalente à dopagem do material. Na figura 3.13 mostramos o acoplamento dos ânions na cadeia polimérica juntamente com a formação do pólaron e do bipólaron. Este acoplamento torna estável a deformação local da rede de benzóide (aromática) para quinóide.

Enquanto os monômeros próximos ao eletrodo de trabalho (ânodo) são oxidados perdendo elétrons, os íons negativos da solução são atraídos pelo eletrodo. A oxidação forma estruturas com carga positiva (radicais cátion ou pólaron buraco) e os ânions se associam a elas por atração coulombiana. Prosseguindo com o processo de oxidação, é formada uma estrutura com carga 2+ (bipólaron), que se associa a ânions também por atração coulombiana.

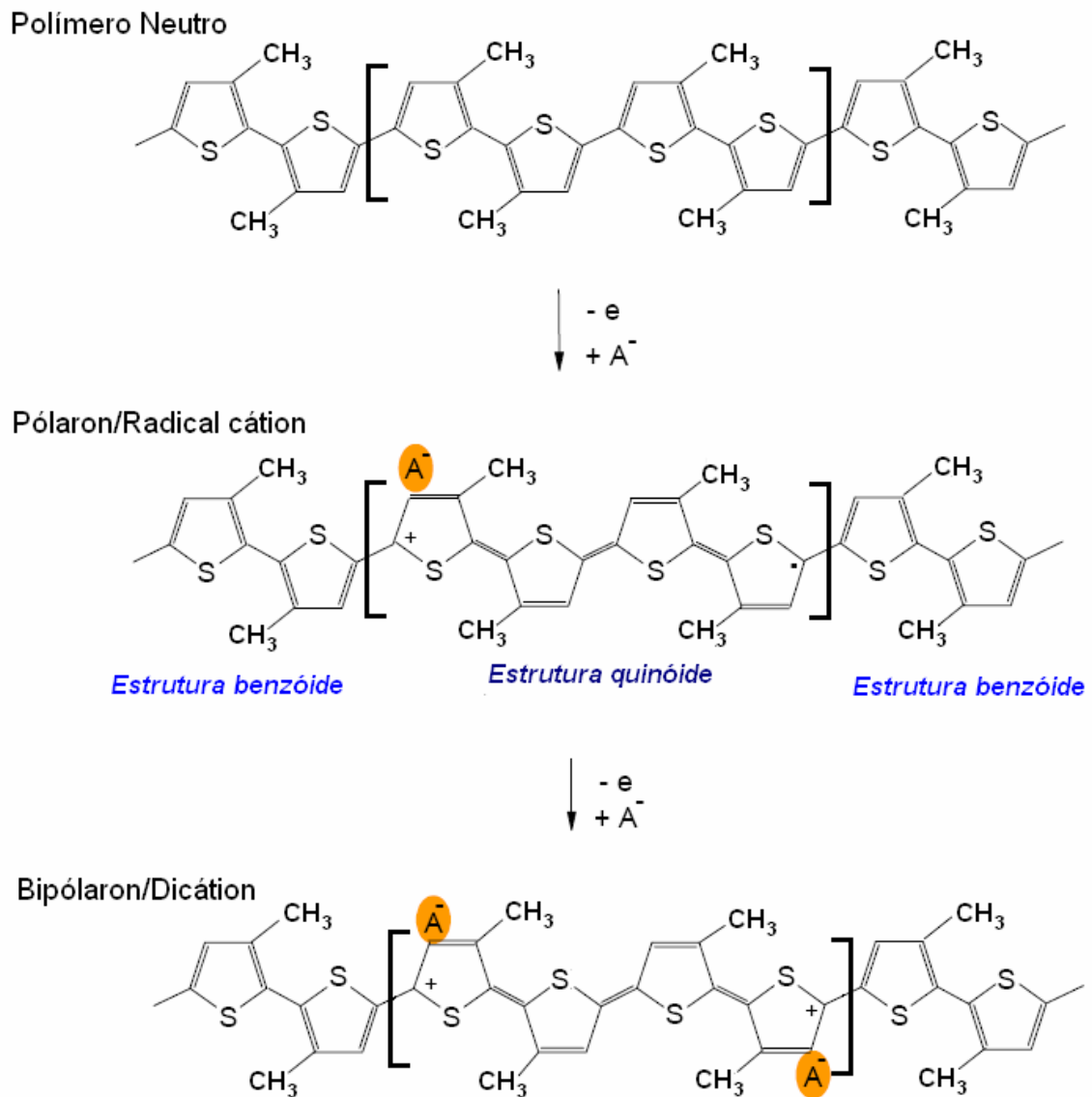
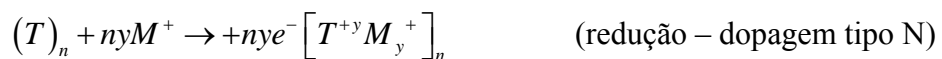


Figura 3.13 – Estruturas poliméricas do P3MT associadas aos ânions A⁻ [3.10].

Ao reduzirmos uma amostra, ou seja, acrescentarmos elétrons em vez de retirá-los, considera-se que estamos desdopando a amostra, ou seja, retirando os dopantes (ânions). O processo pode ser reversível e é representado pelas equações [3.11] de reações redox (redução-oxidação):



onde (T) é o monômero de P3MT; X⁻, o ânion da solução eletrolítica; M⁺, o cátion e y é a concentração de dopantes.

Podemos também reduzir a amostra mergulhando-a numa base como o hidróxido de amônia. A base provoca a desprotonação, o que faz os ânions se desprenderem das cadeias.

Os processos representados pelas equações acima são ilustrados na figura 3.14. A síntese por oxidação pode ser representada pela primeira equação e o estado dopado pela figura 3.14a.

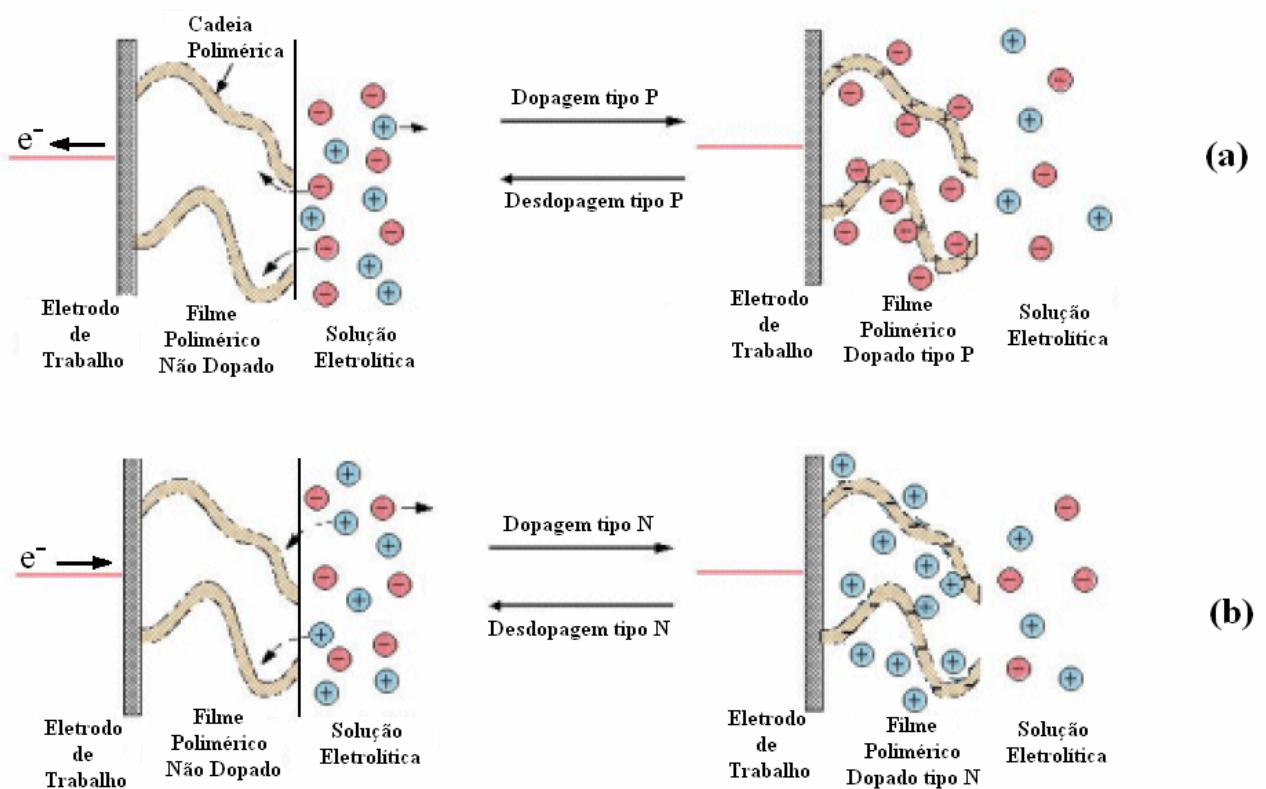


Figura 3.14 – Processo de dopagem e desdopagem tipo P (a) e tipo N (b) da cadeia polimérica [3.9].

Ao aplicar uma diferença de potencial entre os eletrodos de forma que o substrato atue como ânodo, a cadeia polimérica fica carregada positivamente (oxidação) atraindo os ânions da solução eletrolítica (figura 3.14a). O processo de oxidação dá origem a um filme dopado tipo P (em analogia aos semicondutores inorgânicos). Aplicando uma diferença de potencial de forma que a corrente entre os eletrodos inverta, elétrons são fornecidos ao eletrodo e os cátions são atraídos da solução (figura 3.14b), provocando dopagem do tipo N. A desprotonação (liberação de prótons – figura 3.12b) pode não ocorrer devido à existência de defeitos e/ou dopagem.

3.3.3 Medidas de Voltametria Cíclica do Poli(3-metiltiofeno)

Na figura 3.15 mostramos a curva de voltametria cíclica obtida por Nicho et al. [3.7] na síntese de uma amostra de P3MT em acetonitrila, utilizando o LiClO_4 como eletrólito

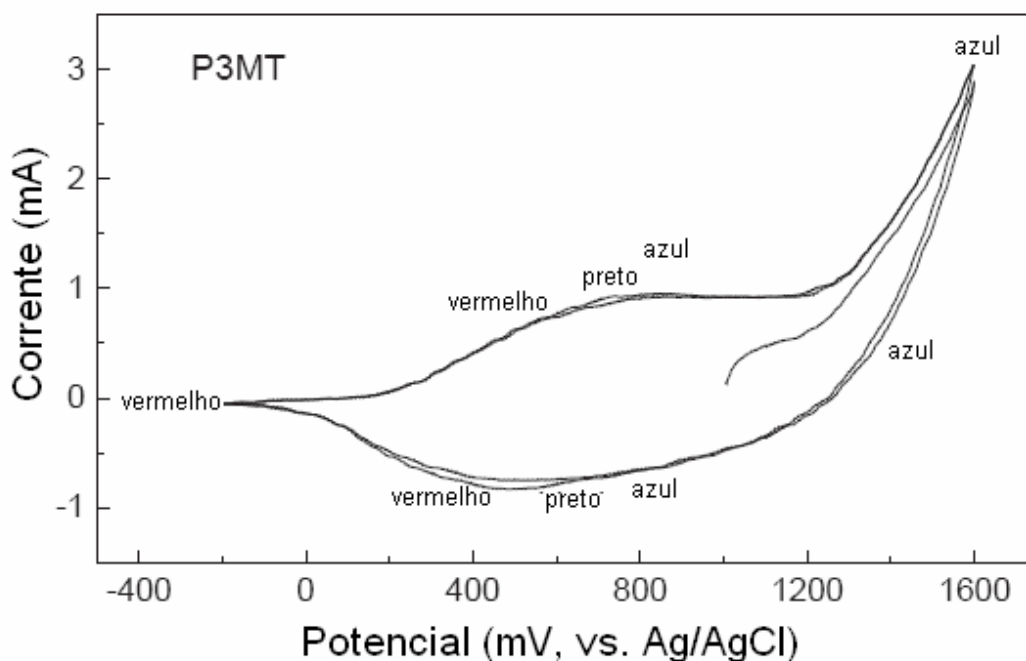


Figura 3.15 – Voltametria cíclica do P3MT. Durante o ciclo estão indicadas as cores devido ao eletrocromismo do material [3.7].

Segundo o autor [3.7], o filme polimérico apresenta cores diferentes durante a variação de potencial como indicadas na figura. No estado oxidado, a amostra apresentou coloração azul e no estado reduzido apresentou coloração vermelha. Os picos de oxidação e redução são largos e se posicionam em torno de 750mV e 500mV respectivamente.

3.3.4 Medidas de Absorção do Poli(3-metiltiofeno)

Na figura 3.16 mostramos os espectros de absorção em função da concentração de dopantes obtidos por Sun et al. [3.13]. Os espectros foram obtidos de

amostras de P3MT em temperatura ambiente sintetizadas em acetonitrila utilizando o Hexafluorofosfato de Tetrabutilamônio (Bu_4NPF_6) como eletrólito. O ânion dopante é, portanto, o PF_6^- e a concentração de dopantes varia de 0% (não-dopado) a 25% (dopagem máxima alcançada pelos autores com este eletrólito).

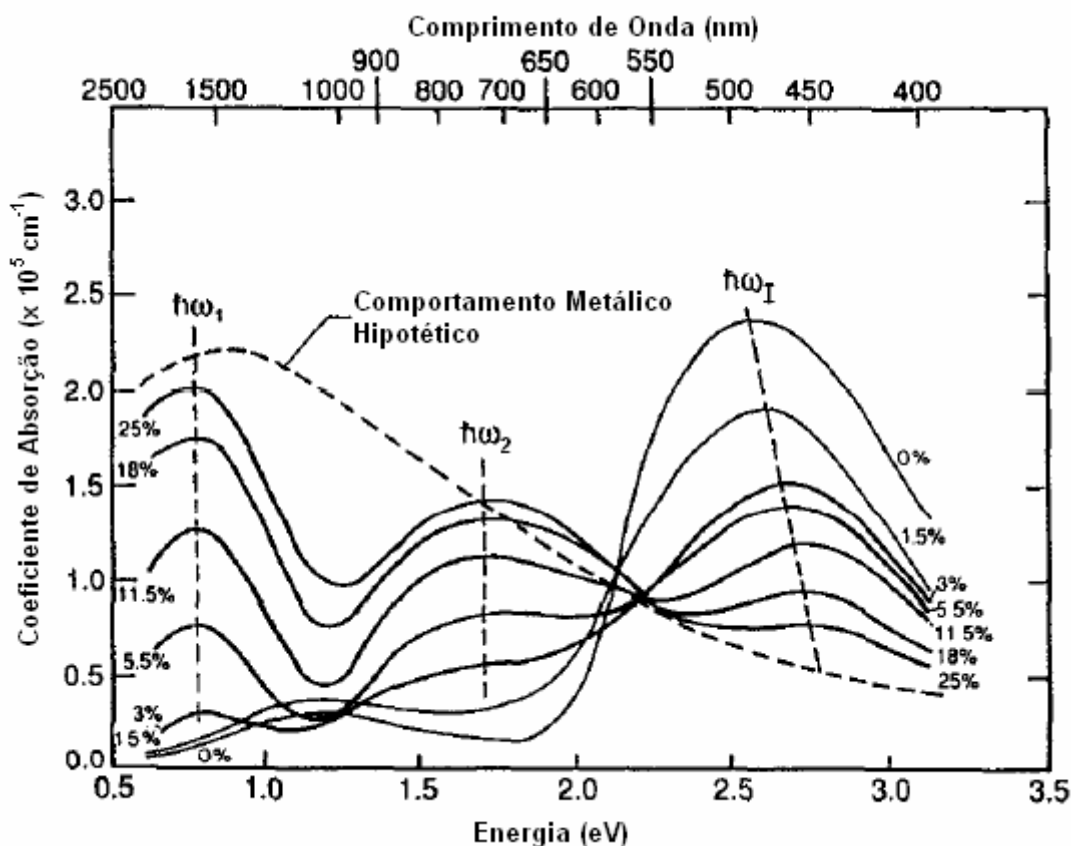


Figura 3.16 – Espectros de absorção do P3MT em função da concentração de dopante PF_6^- [3.13].

Observamos entre 2,6eV e 2,8eV o pico de absorção correspondente à transição $\pi-\pi^*$. A partir de 3% até 25% de concentração de dopantes, aparecem duas bandas, uma com pico em torno de 1,70eV e outra com pico em torno 0,75eV. Estas bandas correspondem à transição entre a banda π e a banda de bipólaron mais alta ($\hbar\omega_2$) e entre a banda π e a banda de bipólaron mais baixa ($\hbar\omega_1$) respectivamente. Com 3% de concentração de dopantes a banda $\pi-\pi^*$ é mais intensa. De 11,5% até 25% a banda da transição entre a banda π e a banda de bipólaron mais baixa ($\hbar\omega_1$) é mais intensa que as outras duas e aumenta a intensidade com o aumento da dopagem enquanto a intensidade da banda da transição $\pi-\pi^*$ diminui gradualmente. Na figura 3.17 ilustramos estes três processos de absorção ótica num diagrama de bandas. Em torno de 2,2eV existe um ponto de intersecção entre os espectros de

absorção a partir de 3% de concentração de dopantes e em torno 2,1eV há a intersecção dos espectros de absorção de 0% e 1,5% de concentração de dopantes.

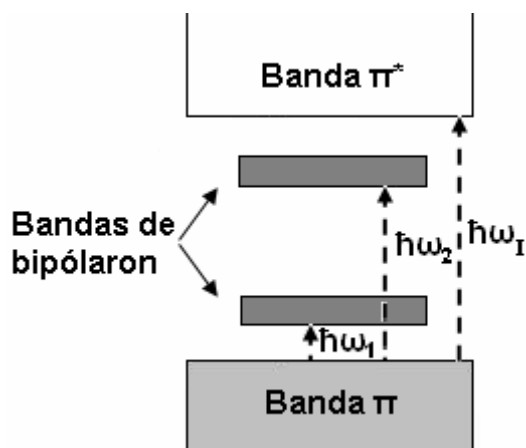


Figura 3.17 – Transições óticas entre banda π e π^* ($\hbar\omega_1$), banda π e banda de bipolaron mais alta ($\hbar\omega_2$), e banda π e banda de bipolaron mais baixa ($\hbar\omega_1$).

Nota-se que a posição em energia das bandas de bipolaron não se desloca com o aumento da concentração de dopantes, mas a banda π - π^* desloca para maiores energias. Observamos também a intensidade decrescente da banda π - π^* com a dopagem, o que pode levar a um comportamento metálico se a dopagem aumenta muito. Este resultado é uma confirmação experimental de que a presença das bandas de bipolaron faz com que o “gap” aumente e conduz a um comportamento metálico, discutido no capítulo 2 (ver figura 2.16). Os resultados obtidos por Sun et al. [3.13] estão em concordância com outros dados da literatura [3.3, 3.6, 3.11].

3.3.5 Fotoluminescência do Poli(3-metiltiofeno)

Na figura 3.18 apresentamos os espectros de fotoluminescência obtidos por Bin et al. [3.14]. Estes espectros foram obtidos à temperatura ambiente e *in situ*, ou seja, em meio à solução onde ocorre a síntese. A síntese é realizada com P3MT em acetonitrila utilizando o Perclorato de Tetrabutylamônio (Bu_4NClO_4) como eletrólito, o que implica no ClO_4^- como ânion dopante. O espectro foi obtido em diferentes potenciais, e caracteriza-se

como dopagem baixa a síntese com potencial aplicado menor que 0,4V e dopagem alta a síntese com potencial aplicado maior que 0,4V.

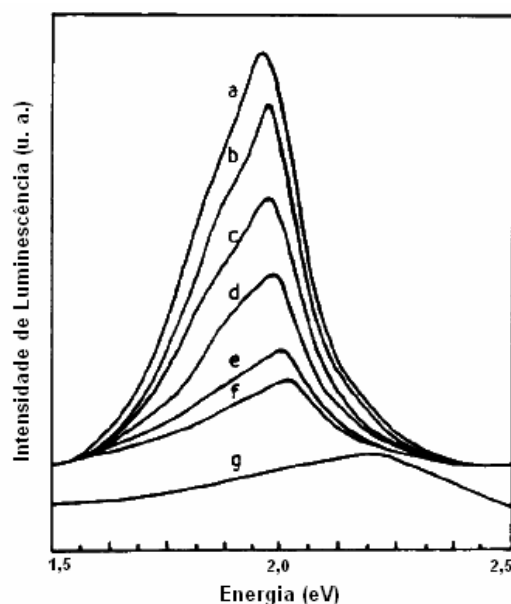


Figura 3.18 – Espectro de luminescência in situ à temperatura ambiente do P3MT sintetizado com ClO_4^- sob vários potenciais aplicados: a) -0,8V, b) -0,4V, c) -0,2V, d) 0V, e) 0,2V, f) 0,4V, g) 0,7V [3.14].

Observa-se um desvio do pico de luminescência para maiores energias com o aumento da concentração de dopantes (aumento do potencial). O deslocamento do pico para maiores energias está diretamente relacionado à diminuição do comprimento de conjugação e aumento da distância entre as cadeias [3.14], reforçando a hipótese de que o “gap” varia com o aumento da concentração de dopantes que por sua vez contribui para o aumento da conjugação. De acordo com Bin et al. [3.14] uma dopagem baixa diminui o comprimento de conjugação e uma dopagem alta aumenta a distância entre as cadeias ao mesmo tempo em que os dopantes entram nas cadeias principais aumentando o comprimento de conjugação. O “gap” de uma cadeia depende fortemente do comprimento de conjugação: menores energias de “gap” para maiores comprimentos; maiores energias de “gap” para menores comprimentos [3.14]. O resultado deste processo é o desvio para maiores energias do pico de PL à medida que a dopagem aumenta como ilustrado na figura 3.18.

3.3.6 Medidas de FTIR do Poli(3-metilieno)

Na figura 3.19 mostramos os espectros FTIR do P3MT dopado e não-dopado no intervalo de 400 a 1800 cm^{-1} obtidos por síntese eletroquímica por Sun et al. [3.13]. O eletrólito utilizado foi o Et_4NBF_4 e, portanto, os resultados de Sun et al. são comparáveis aos de nossas amostras.

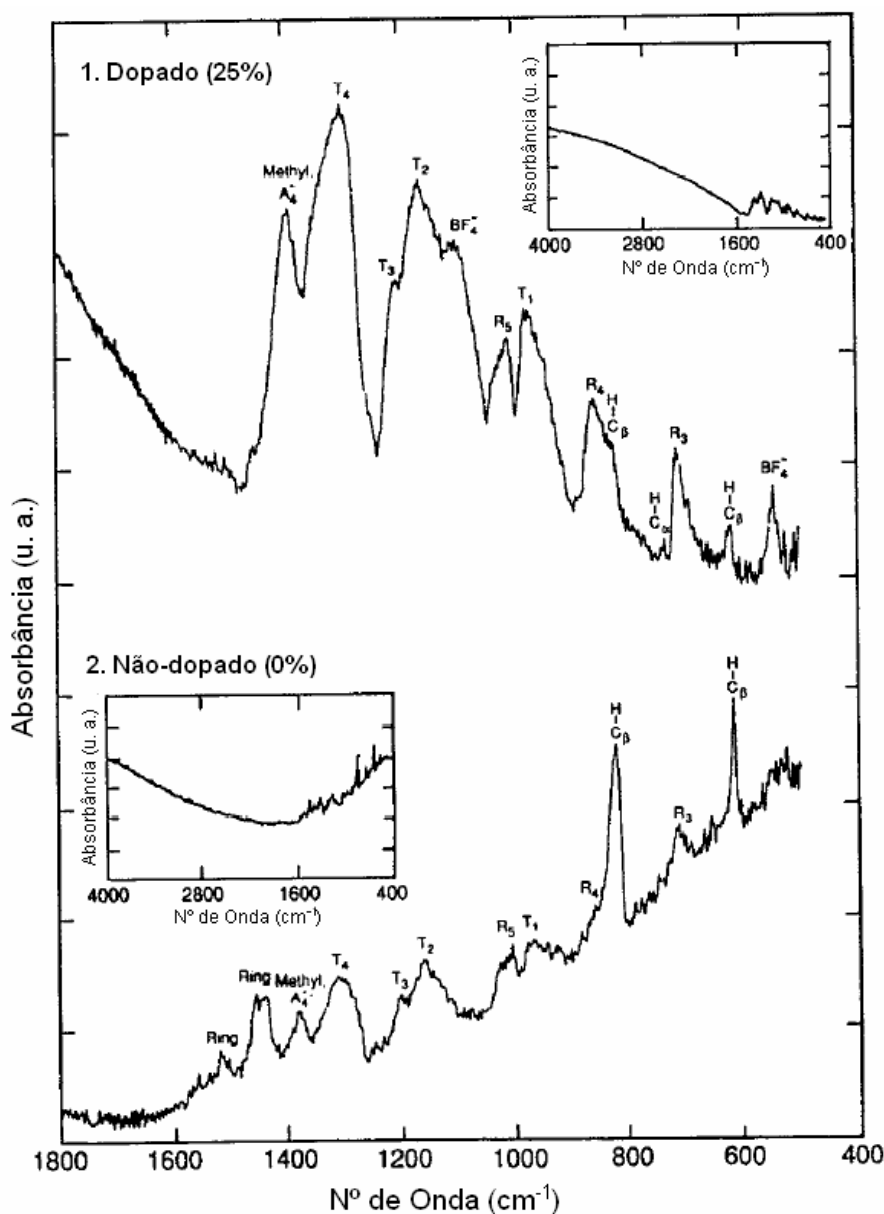


Figura 3.19 – Espectros FTIR do P3MT dopado com BF_4^- e não-dopado.

Na tabela 3.I são apresentadas atribuições dos picos do espectro FTIR obtido por Sun et al. [3.13].

Tabela 3.I – Atribuições dos picos de absorção no infravermelho (cm^{-1}) para o P3MT não dopado e dopado com BF_4^- [3.13].

Não-dopado* (0%)	Dopado* (25%)	Atribuições
970(w)	970(s)	β do anel
1005(w)	1005(w)	β ($\text{C}_\beta\text{-H}$) no plano
-	1100(s)	Eletrólito
1160(s)	1160(vs)	β do anel
1200(w)	1200(s)	ν (C-C)
1310(s)	1300(vs)	ν (C=C)
1380(m)	1390(vs)	β (CH_3) em fase
1440(s)	...	ν do anel aromático
1455(s)	...	ν do anel aromático
1520(w)	...	ν do anel aromático

* Intensidade dos picos: (vs) muito forte; (s) forte; (m) médio; (w) fraco; (vw) muito fraco.
 β : Deformação angular; ν : Estiramento.

Na tabela 3.II mostramos os picos característicos do estiramento simétrico e assimétrico da CH_3 do trabalho de Balarin et al. [3.15] para o monômero de 3MT.

Tabela 3.II – Atribuições dos picos de absorção no infravermelho (cm^{-1}) para o monômero de 3MT [3.15].

3MT	Atribuições
2860	ν_s (CH_3)
2956	ν_{as} (CH_3)

ν_s : Estiramento simétrico; ν_{as} : Estiramento assimétrico.

Os dados de FTIR encontrados na literatura podem variar muito conforme as condições de síntese do material. A caracterização dos picos de FTIR pode ser feita por comparação com espectros de PT, de P3MT e do monômero de 3MT. No entanto, o desvio de alguns picos pode fazer com que eles se confundam com outros nos casos em que a síntese não foi semelhante à nossa. Sun et al. [3.13] utilizam o mesmo solvente e o mesmo eletrólito

que utilizamos e apresentam espectros de FTIR do P3MT dopado e desdopado para comparação. Consideramos então os resultados de Sun et al. [3.13] para analisar nossos resultados, pois além de condições de síntese similares à nossa, a forma do espectro apresenta uma boa concordância com os dados que obtivemos. Acima de 1800cm^{-1} utilizamos os dados de Balarin et al. [3.15] para o monômero de 3MT.

4 AMOSTRAS E DETALHES EXPERIMENTAIS

4.1 SÍNTESE DAS AMOSTRAS

As amostras deste trabalho foram sintetizadas através da técnica eletroquímica conhecida como eletrólise. Esta técnica consiste em aplicar uma diferença de potencial externa entre dois eletrodos, gerando uma reação química. Na figura 4.1 mostramos a montagem experimental para a síntese das amostras.

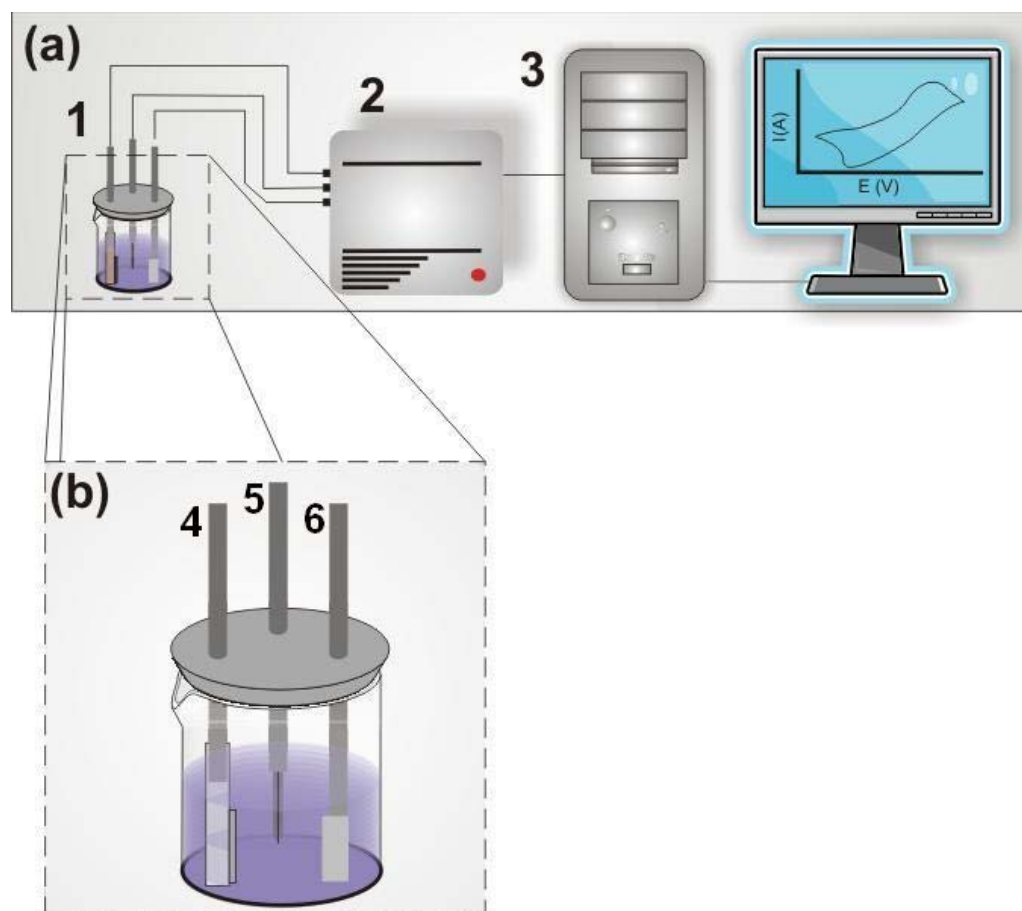


Figura 4.1 – (a) Montagem experimental para síntese das amostras: 1 – Cella eletrolítica; 2 – Potenciostato; 3 – Computador para a aquisição de dados. (b) A cela eletrolítica: 4 – Eletrodo de trabalho; 5 – Eletrodo de referência; 6 – Eletrodo auxiliar.

A ilustração corresponde ao aparato experimental do Laboratório de Ótica e Optoeletrônica do Departamento de Física da Universidade Estadual de Londrina. A montagem possui um sistema de aquisição de dados (3 na figura 4.1a) que controla um potenciostato modelo MQPG-01 da Microquímica (2 na figura 4.1a). O potenciostato funciona com três eletrodos que fazem parte da célula eletroquímica (figura 4.1b): eletrodo de trabalho (ET) (4 na figura 4.1b), eletrodo auxiliar (EA) (6 na figura 4.1b) e eletrodo de referência (ERef) (5 na figura 4.1b). A célula é um Becker de vidro de 50ml com tampa de teflon manufaturada especialmente para o acoplamento dos eletrodos. O eletrodo de trabalho é um substrato de vidro com uma fina camada de óxido de estanho dopado com flúor (FTO) que é um material condutor transparente. Este eletrodo é limpo deixando-o imerso em acetona durante vinte minutos em uma lavadora de ultra-som (UNIQUE USC-1800a), é depois imerso em álcool isopropílico também por vinte minutos no ultra-som, e finalmente lavado com água deionizada e seco no ar. O eletrodo auxiliar é uma placa de platina e o eletrodo de referência fica dentro de um compartimento – o capilar de Luggin-Haber. Este compartimento consiste de um tubo de vidro com 1mm de diâmetro na extremidade superior e a extremidade inferior terminada em capilar, o qual tem a finalidade de diminuir a queda ôhmica entre os eletrodos de trabalho e auxiliar. O capilar de Luggin-Haber é cheio da solução eletrolítica sem o monômero (eletrólito suporte), e o eletrodo de referência em si é um fio de Ag/AgCl conectado, através do eletrólito suporte, à extremidade do capilar ficando em contato com a solução eletrolítica da célula.

O solvente e o eletrólito utilizado na célula eletroquímica exercem um grande efeito sobre a estrutura dos filmes de politiofenos e derivados [4.1, 4.2]. O solvente precisa apresentar uma constante dielétrica alta o suficiente para dissociar o eletrólito, atuando assim na condução iônica da solução eletrolítica. Geralmente, os politiofenos são preparados em solventes apróticos anidros com alta constante dielétrica e baixa nucleoficidade como acetonitrila, bezonitrila, nitrobenzeno e etc [4.1]. Utilizamos acetonitrila (CH_3CN) distribuída comercialmente pela VETEC cujo rótulo indica 99,5% de pureza. Desta forma, 0,5% do solvente pode ser constituído de água. Apesar do alto nível de pureza, 0,5% do solvente pode significar uma concentração maior de água do que de monômero na solução, onde o solvente deveria ser anidro. O oxigênio é altamente reativo num processo de oxidação e pode ser devido à presença da água que observamos a falta de homogeneidade de nossas amostras. Este detalhe foi descoberto após a síntese das amostras, pois este tipo de detalhe experimental não é normalmente descrito nos artigos.

Para a síntese das amostras de P3MT, utilizamos a acetonitrila como solvente e a solução eletrolítica constituída de acetonitrila* + eletrólito + 3MT†. Os eletrólitos utilizados foram: Tetrafluorborato de Tetraetilamônio‡ [(C₂H₅)₄NBF₄ ou Et₄NBF₄] e Perclorato de Lítio‡ (LiClO₄).

O processo de síntese corresponde a uma eletrólise com três eletrodos onde duas técnicas foram realizadas: potencial fixo e voltametria cíclica.

4.1.1 Processos de Síntese

4.1.1.1 Potencial fixo

Para o processo com potencial fixo aplica-se uma diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar, com o eletrodo de trabalho funcionando como ânodo e o eletrodo auxiliar como cátodo. Isto provoca a atração de íons positivos (cátions) do eletrólito pelo eletrodo auxiliar e a atração dos íons negativos (ânions) pelo eletrodo de trabalho, enquanto o monômero é neutro e está distribuído de forma homogênea por toda a solução. Os elétrons dos monômeros próximos ao eletrodo de trabalho vão sendo retirados (oxidação) e o mecanismo representado no esquema da figura 3.12 se inicia formando as cadeias de P3MT. No processo, como os íons negativos estão presentes durante a oxidação do monômero e as moléculas adquirem carga positiva devido à retirada de elétrons, esses íons vão sendo acoplados às cadeias (figura 3.13).

As amostras sintetizadas com a técnica de potencial fixo não foram utilizadas para a análise deste trabalho, devido a apresentarem superfícies pouco homogêneas.

* Comercialmente distribuído pela VETEC (CH₃CN), tendo 99,5 % de pureza (usado como fornecido).

† Comercialmente distribuído pela ACROS- ORGANICS (C₅H₇S), tendo 99+% de pureza (usado como fornecido).

‡ Comercialmente distribuído pela ACROS- ORGANICS ((C₂H₅)₄NBF₄), tendo 99% de pureza (usado como fornecido).

‡ Comercialmente distribuído pela ACROS- ORGANICS (LiClO₄), tendo 99+% de pureza (usado como fornecido).

4.1.1.2 Voltametria cíclica (VC)

Com a técnica de voltametria cíclica garantimos o aumento do número de monômeros por cadeia, aumentando o comprimento conjugação. Esta técnica consiste em aplicar uma diferença de potencial entre dois eletrodos imersos em uma solução eletrolítica e medir-se a corrente. Na voltametria cíclica aplica-se uma diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar numa varredura contínua e cíclica de potencial, monitorada e controlada através do eletrodo de referência. Neste processo registra-se a corrente anódica ou catódica que surge entre os eletrodos. Na figura 4.2 representamos a varredura de potencial utilizada na voltametria cíclica que consiste em uma onda triangular linear com o tempo. Os valores dos potenciais inicial (E_i), máximo (E_λ) e final (E_f) são determinados diante da resposta eletroativa do material e da combinação entre o solvente, o eletrólito e o tipo eletrodo de trabalho utilizado. Como a varredura de potencial é cíclica, os potenciais inicial e final são iguais.

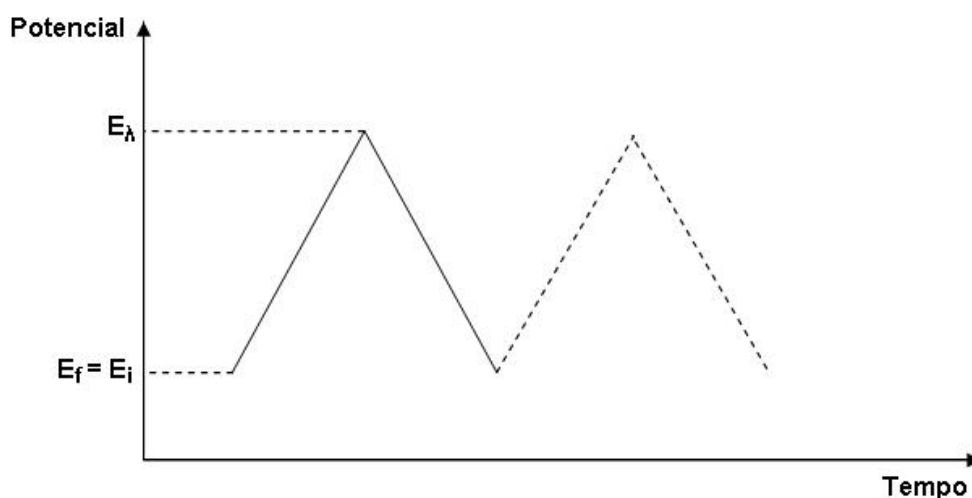


Figura 4.2 – Forma de onda triangular utilizada na voltametria cíclica.

Na figura 4.3 mostramos um exemplo de voltamograma cíclico.

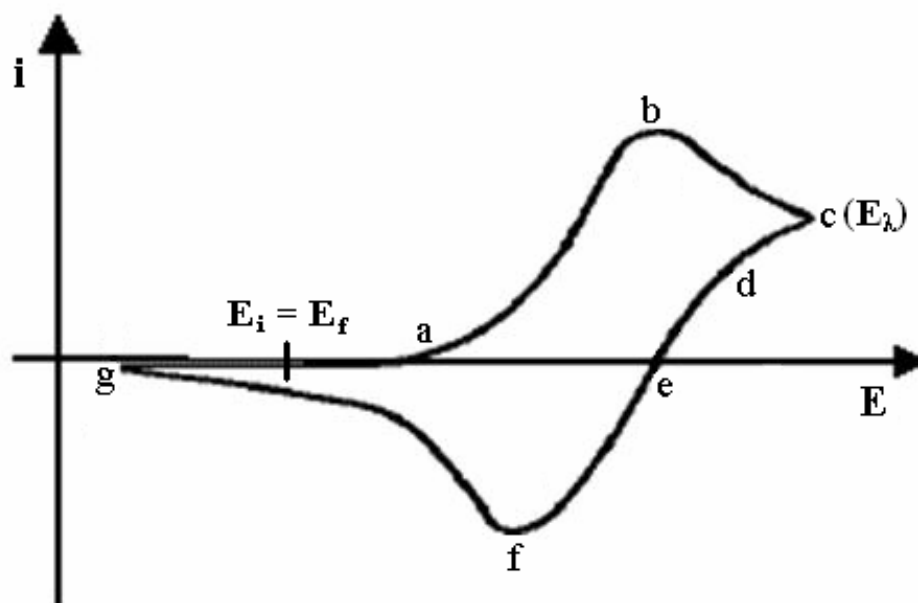


Figura 4.3 – Exemplo de voltamograma cíclico.

No exemplo da figura 4.3, o voltamograma parte de um potencial inicial, E_i , e inicia-se uma varredura contínua em sentido positivo de potencial. O aumento do potencial torna o eletrodo progressivamente mais positivo até atingir um valor suficiente para iniciar a oxidação (a). Com o início da oxidação a corrente começa a aumentar. A corrente (corrente anódica) cresce até o máximo em (b – pico anódico). Este pico é resultado da compensação de dois fatores que atuam em sentidos opostos: o aumento progressivo do potencial que tende a aumentar a corrente, e a diminuição da concentração do monômero na superfície do eletrodo de trabalho que tende a abaixar a corrente. Inicialmente o primeiro fator predomina, mas a partir de certo ponto a corrente passa a ser limitada pela taxa de difusão do monômero para o eletrodo de trabalho (corrente de difusão) e, devido a isto, decresce. No ponto (b) obtemos o máximo de espécies oxidadas. Com o aumento do potencial aplicado a partir desse ponto, a corrente decresce até atingir o ponto (c que corresponde a E_λ). Neste ponto a varredura é invertida. Faz-se o potencial decrescer e conseqüentemente a corrente também decresce. O potencial, no entanto, ainda é suficientemente positivo para manter o processo de oxidação (região d). Decrescendo mais o potencial aplicado, a corrente decresce até se anular (e) e a partir daí inicia-se o processo de redução. Diminuindo ainda mais o potencial, a corrente passa a ter sinal negativo, até atingir um mínimo em (f). Neste ponto obtemos o máximo de espécies reduzidas. A partir deste ponto, analogamente ao ponto (b), o decréscimo da concentração de monômero a ser reduzido nas proximidades do eletrodo de trabalho leva à

queda da corrente. O potencial ainda decresce até o ponto (g) e a partir daí aumenta. A corrente se anula até o fim do ciclo no potencial final E_f , que corresponde ao potencial inicial E_i , recomeçando o ciclo. [4.3]

Os mecanismos de transporte de massa presentes na voltametria cíclica são a difusão e a migração. A difusão faz com que o soluto (3MT) se distribua uniformemente pelo solvente, e a migração faz com que as partículas carregadas, íons, se movimentem sob a ação de um campo elétrico. É possível termos também um mecanismo de convecção devido à agitação mecânica da solução, mas este pode ser evitado deixando a solução em repouso. O transporte por migração iônica é eliminado introduzindo-se um sal inerte em alta concentração (eletrólito suporte). Desta forma o campo elétrico que atua no eletrodo é distribuído de forma homogênea sobre todos os íons da solução e não somente sobre o material eletroativo (3MT).

O fluxo da espécie eletroativa (3MT) para a superfície do eletrodo pode ser influenciado pelo fenômeno da adsorção, o que leva ao acúmulo de substância na superfície. Este fenômeno geralmente torna as reações eletroquímicas mais complexas, pois tanto a espécie inicial quanto o produto podem ser adsorvidos em diferentes níveis de acordo com a isoterma de adsorção [4.3] – relação entre a quantidade adsorvida (polímero) e a concentração do material a ser adsorvido (monômero) à temperatura constante [4.4]. Em alguns casos, o eletrodo é impregnado por adsorção com material que tanto pode facilitar o processo de transferência de carga, como impedi-lo completamente. Em nosso caso, como a espécie eletroativa é um 3-alquiltiofeno, a transferência é facilitada com a adsorção de material polimérico [4.1]. No entanto, durante a voltametria cíclica, há também adsorção sobre o eletrodo auxiliar exigindo que este seja limpo a cada processo de síntese.

A oxidação do monômero de 3MT faz com que haja a formação de cadeias poliméricas na interface eletrodo de trabalho-solução, até que elas atinjam um comprimento de conjugação crítico e precipitem sobre o eletrodo de trabalho (substrato de FTO) [4.1]. Em seguida há um crescimento tridimensional do polímero sobre o FTO [4.1]. Observando o substrato no momento da síntese, verifica-se a formação do polímero a partir de pequenos núcleos sobre o substrato assim que o potencial de oxidação é atingido.

4.1.2 Obtenção das Amostras

Todas as amostras que apresentaram textura homogênea para análise ótica foram sintetizadas através da técnica de voltametria cíclica. Esta técnica nos possibilita obter amostras oxidadas e reduzidas eletroquimicamente. A amostra oxidada é considerada dopada em analogia aos semicondutores inorgânicos. A dopagem ocorre devido à adsorção de ânions (também chamados de contra-íons) à cadeia polimérica. A interação com os dopantes muda a morfologia e a estrutura do P3MT.

Os íons da solução provêm dos eletrólitos utilizados. O Et_4NBF_4 dissolvido em acetonitrila se dissocia em Et_4N^+ (cátion) e BF_4^- (ânion), e o LiClO_4 dissolvido em acetonitrila se dissocia em Li^+ (cátion) e ClO_4^- (ânion). Na síntese por oxidação do monômero, os ânions (ClO_4^- e BF_4^-) serão os respectivos dopantes do polímero.

A inversão da corrente durante a voltametria cíclica provoca a redução da amostra e retira certa quantidade de dopantes – desdopa a amostra. Por ser um processo quase-reversível, o filme polimérico permanece sobre o substrato de FTO. Para obter amostras reduzidas desta forma, o ciclo voltamétrico é finalizado no potencial onde foi observado o pico catódico (ponto f no voltamograma da figura 4.3) num primeiro ciclo de verificação. Outro processo de desdopagem utilizado foi a desprotonação, onde a amostra após sintetizada por voltametria cíclica é mergulhada por 30 segundos em uma base. A base utilizada neste processo foi hidróxido de amônia concentrado. Estes dois processos vão resultar na redução das amostras. O primeiro processo é chamado de redução eletroquímica (red-elqui) e o segundo de redução química (red-qui). Nos dois processos é verificada uma mudança da coloração dos filmes. Tal coloração é a correspondente à de uma amostra reduzida, como observado durante o eletrocromismo do ciclo voltamétrico [4.5].

As concentrações do eletrólito e do monômero sugeridas na literatura ($0,1\text{mol.L}^{-1}$ de eletrólito e $0,1\text{mol.L}^{-1}$ de 3MT em acetonitrila) para a síntese do P3MT com os eletrólitos que utilizamos não formaram filmes finos. As primeiras amostras produzidas formaram filmes espessos, nucleados e pouco uniformes, favoráveis apenas a medidas onde é necessária uma grande quantidade de material. Na fotoluminescência estes filmes espessos de P3MT não apresentam sinal. Muitas amostras não crescem uniformemente, permanecendo em aglomerados em vez de formarem filmes. Com os dois eletrólitos foram utilizadas diferentes concentrações molares do monômero e uma menor concentração possibilitou a maior difusão do monômero próximo ao substrato de FTO. Isto nos permitiu obter filmes

poliméricos uniformes sobre o FTO ao utilizamos o Et_4NBF_4 como eletrólito. Com o LiClO_4 , apesar de conseguirmos amostras menos nucleadas, não foi possível obtermos filmes poliméricos.

Para medidas de ressonância paramagnética eletrônica e espectroscopia de absorção de infravermelho, onde é necessária grande quantidade de material retirada (raspada) do substrato, foram sintetizadas amostras com concentração de $0,1\text{mol.L}^{-1}$ de 3MT e $0,1\text{mol.L}^{-1}$ de eletrólito (Et_4NBF_4 ou LiClO_4) em acetonitrila (ACN), realizando-se 10 ciclos. Para a obtenção de filmes finos para medidas óticas (fotoluminescência e absorção UV-Vis) foi utilizada apenas 10% ($0,01\text{mol.L}^{-1}$) da concentração original de 3MT para o Et_4NBF_4 , e 30% ($0,03\text{mol.L}^{-1}$) para o LiClO_4 , mantendo-se a concentração dos eletrólitos e realizando-se de 3 a 5 ciclos.

Na figura 4.4 são apresentadas as amostras de filmes poliméricos, suas respectivas concentrações e condições de dopagem.

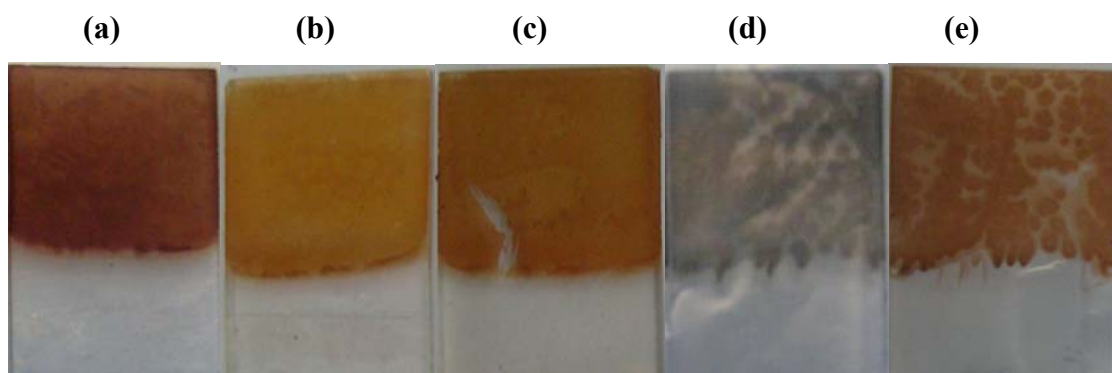


Figura 4.4 – Fotografias dos filmes de P3MT: (a) Amostra sintetizada de P3MT sintetizada com Et_4NBF_4 , com concentração de $0,01\text{mol.L}^{-1}$ de monômero no estado oxidado; (b) amostra sintetizada com Et_4NBF_4 , com concentração de $0,01\text{mol.L}^{-1}$ de monômero no estado reduzido eletroquimicamente; (c) amostra sintetizada com Et_4NBF_4 , com concentração de $0,01\text{mol.L}^{-1}$ de monômero no estado reduzido quimicamente; (d) amostra sintetizada com LiClO_4 , com concentração de $0,03\text{mol.L}^{-1}$ de monômero no estado oxidado; (e) amostra sintetizada com LiClO_4 , com concentração de $0,03\text{mol.L}^{-1}$ de monômero no estado reduzido quimicamente.

As amostras (a), (b) e (c) foram sintetizadas com Et_4NBF_4 sob as mesmas concentrações de eletrólito e de monômero, aplicando-se os mesmos ciclos e a mesma quantidade de ciclos nas três amostras. Apenas as condições de dopagem são diferentes. A amostra (a) é dopada (oxidada) enquanto as amostras (b) e (c) foram desdopadas (reduzidas) eletroquímica e quimicamente respectivamente. Podemos observar que na amostra (c) um pouco do filme se despreendeu do substrato devido à mudança estrutural que o filme sofreu ao

ser mergulhado na base para a desdopagem química. As amostras (d) e (e) foram sintetizadas com LiClO_4 e formaram filmes pouco homogêneos. Isto foi observado em todas as amostras feitas com este eletrólito.

A amostra (d), após ser deixada em condições ambiente por 4 meses, apresentou uma coloração diferente da registrada logo após a síntese, como pode ser visto na figura 4.5. Logo após sintetizada a amostra apresenta coloração acinzentada e depois de 4 meses a coloração se torna marrom avermelhada.

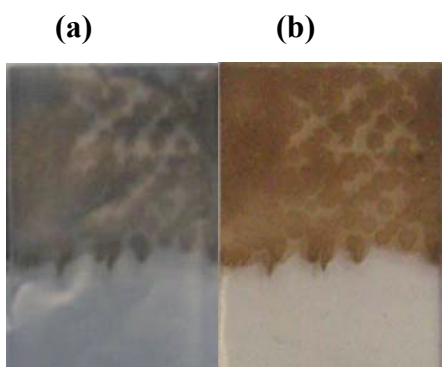


Figura 4.5 – Fotografias dos filmes de P3MT: (a) amostra sintetizada com LiClO_4 , com concentração de $0,03\text{mol.L}^{-1}$ de monômero no estado oxidado; (b) mesma amostra 4 meses depois.

Algumas amostras sintetizadas com LiClO_4 mudavam de coloração imediatamente após a síntese, de azulada para avermelhada. Esta mudança, assim como a observada na figura 4.5, indica que há uma redução natural da amostra nas condições ambiente.

Nas amostras sintetizadas com Et_4NBF_4 a mudança de cor após a síntese foi sutil, de um tom avermelhado mais escuro para um mais claro. Depois de 5 meses elas não mostraram mudança na coloração.

Neste trabalho foram sintetizadas 128 amostras. Atingindo um nível de reprodutividade, utilizamos um conjunto de 16 amostras. As condições de síntese destas amostras estão relacionadas na tabela 4.I e as técnicas experimentais utilizadas em cada uma estão relacionadas na tabela 4.II.

Tabela 4.I – Detalhes da síntese das amostras.

Amostra	Solução (Utilizada n vezes)	Base do Eletrodo de Referência	Voltametria Cíclica - 1	Voltametria Cíclica - 2	Redução Eletroquímica em solução s/ monômero	Redução Química
P3MT04080887-1	0,1M de 3MT + 0,1M de Et ₄ NBF ₄ em ACN - 10ml - 0x	0,1M de Et ₄ NBF ₄ em ACN	1,0V / 2,9V / 0,5V / 1,0V - 3 ciclos	-	-	sim
P3MT04080887-2	0,1M de 3MT + 0,1M de Et ₄ NBF ₄ em ACN - 10ml - 0x	0,1M de Et ₄ NBF ₄ em ACN	1,0V / 2,9V / 0,5V / 1,0V - 1 ciclo	1,0V / 1,8V / -0,5V / 1,0V - 2 ciclos	-	-
P3MT04080887-3	0,1M de 3MT + 0,1M de Et ₄ NBF ₄ em ACN - 10ml - 0x	0,1M de Et ₄ NBF ₄ em ACN	1,0V / 2,9V / 0,5V / 1,0V - 1 ciclo	1,0V / 1,8V / -0,5V / 1,0V - 2 ciclos	-	sim
P3MT05080890-2	0,01M de 3MT + 0,1M de Et ₄ NBF ₄ em ACN - 10ml - 1x	0,1M de Et ₄ NBF ₄ em ACN	1,0V / 2,9V / 0,5V / 1,0V - 3 ciclos	-	-	-
P3MT05080890-3	0,01M de 3MT + 0,1M de Et ₄ NBF ₄ em ACN - 10ml - 0x	0,1M de Et ₄ NBF ₄ em ACN	1,0V / 2,9V / 0,5V / 1,0V - 3 ciclos	-	-	sim
P3MT110808101	~0,15M de 3MT + 0,1M de LiClO ₄ em ACN - 15ml - 0x	0,1M de LiClO ₄ em ACN	1,0V / 2,5V / -0,3V / 1,0V - 2 ciclos	1,0V / 2,0V / -0,3V / 1,0V - 3 ciclos	-	sim
P3MT110808102-1	0,05M de 3MT + 0,1M de LiClO ₄ em ACN - 10ml - 0x	0,1M de LiClO ₄ em ACN	1,0V / 2,0V / -0,3V / 1,0V - 2 ciclos	1,0V / 1,7V / -0,3V / 1,0V - 3 ciclos	-	-
P3MT110808102-2	0,04M de 3MT + 0,1M de LiClO ₄ em ACN - 10ml - 0x	0,1M de LiClO ₄ em ACN	1,0V / 2,0V / -0,3V / 1,0V - 2 ciclos	1,0V / 1,7V / -0,3V / 1,0V - 3 ciclos	-	-
P3MT110808102-3	0,03M de 3MT + 0,1M de LiClO ₄ em ACN - 10ml - 0x	0,1M de LiClO ₄ em ACN	1,0V / 2,0V / -0,3V / 1,0V - 2 ciclos	1,0V / 1,7V / -0,3V / 1,0V - 3 ciclos	-	-
P3MT110808102-4	0,02M de 3MT + 0,1M de LiClO ₄ em ACN - 10ml - 0x	0,1M de LiClO ₄ em ACN	1,0V / 2,0V / -0,3V / 1,0V - 2 ciclos	1,0V / 1,7V / -0,3V / 1,0V - 3 ciclos	-	-
P3MT130808105-1	0,03M de 3MT + 0,1M de LiClO ₄ em ACN - 10ml - 0x	0,1M de LiClO ₄ em ACN	1,0V / 2,0V / -0,3V / 1,0V - 2 ciclos	1,0V / 1,5V / -0,3V / 1,0V - 3 ciclos	-	-
P3MT130808105-2	0,03M de 3MT + 0,1M de LiClO ₄ em ACN - 10ml - 0x	0,1M de LiClO ₄ em ACN	1,0V / 2,0V / -0,3V / 1,0V - 2 ciclos	1,0V / 1,5V / -0,3V / 1,0V - 3 ciclos	-	-
P3MT260808108	0,1M de 3MT + 0,1M de Et ₄ NBF ₄ em ACN - 10ml - 0x	0,1M de Et ₄ NBF ₄ em ACN	1,0V / 2,9V / 0,5V / 1,0V - 10 ciclos	1,2V / 2,0V / -0,5V / 1,2V - 2 ciclos	-0,4V / 1,2V / 2,0V / -0,4V - 2 ciclos	sim
P3MT260808111	0,01M de 3MT + 0,1M de Et ₄ NBF ₄ em ACN - 10ml - 0x	0,1M de Et ₄ NBF ₄ em ACN	1,0V / 2,9V / 0,5V / 1,0V - 3 ciclos	-	0,4V / 1,8V / -0,5V / 0,4V - 2 ciclos	-
P3MT260808112	0,1M de 3MT + 0,1M de LiClO ₄ em ACN - 10ml - 0x	0,1M de LiClO ₄ em ACN	1,2V / 2,5V / -0,5V / 1,2V - 2 ciclos	1,2V / 2,5V / -0,5V / 1,2V - 10 ciclos	-	sim
P3MT260808113	0,13M de 3MT + 0,1M de LiClO ₄ em ACN - 10ml - 0x	0,1M de LiClO ₄ em ACN	1,2V / 2,5V / -0,5V / 1,2V - 12 ciclos	-	-0,2V / 1,7V / -0,5V / -0,2V - 2 ciclos	sim

Tabela 4.II – Medidas realizadas nas amostras.

Amostra	PL à Temperatura Ambiente	PL - Variação Temperatura	Absorção UV-Vis	FTIR	EPR	Raspagem
P3MT04080887-1	-	-	-	sim - antes de depois da red-qui.	-	sim - antes de depois da red-qui.
P3MT04080887-2	-	-	sim	-	sim	sim
P3MT04080887-3	-	-	-	-	sim	sim
P3MT05080890-2	sim	sim	sim	-	-	-
P3MT05080890-3	sim	sim	sim	-	-	-
P3MT110808101	-	-	-	-	sim	sim
P3MT110808102-1	-	-	-	-	sim	sim
P3MT110808102-2	-	-	-	-	sim	sim
P3MT110808102-3	-	-	-	-	sim	sim
P3MT110808102-4	-	-	sim	-	sim	sim
P3MT130808105-1	-	-	sim	-	-	-
P3MT130808105-2	sim	-	sim	-	-	-
P3MT260808108	-	-	sim	sim	sim	sim
P3MT260808111	sim	sim	sim	-	-	-
P3MT260808112	-	-	-	sim	-	sim
P3MT260808113	-	-	-	sim	-	sim

Na figura 4.6 mostramos imagens de microscopia eletrônica de varredura das primeiras amostras sintetizadas. Com Et_4NBF_4 o material formado aparece com alguns aglomerados sobre uma superfície mais lisa. Com o LiClO_4 observa-se uma superfície mais rugosa com uma grande quantidade de aglomerados grandes superpostos em aglomerados pequenos. Observamos também a formação de cristais externos à estrutura polimérica na amostra sintetizada com LiClO_4 .

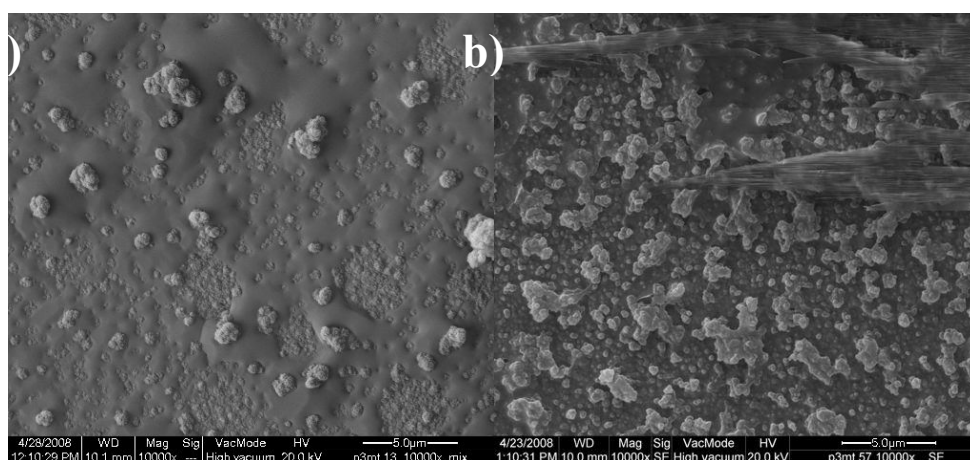


Figura 4.6 – Imagens de microscopia eletrônica com aumento de 10000x de amostras sintetizadas com (a) Et_4NBF_4 e (b) LiClO_4 .

4.2 FOTOLUMINESCÊNCIA (PL)

Para as medidas de fotoluminescência (PL) do P3MT foi utilizado o arranjo experimental esquematizado na figura 4.7, existente no Laboratório de Óptica e Optoeletrônica do Departamento de Física da Universidade Estadual de Londrina (UEL).

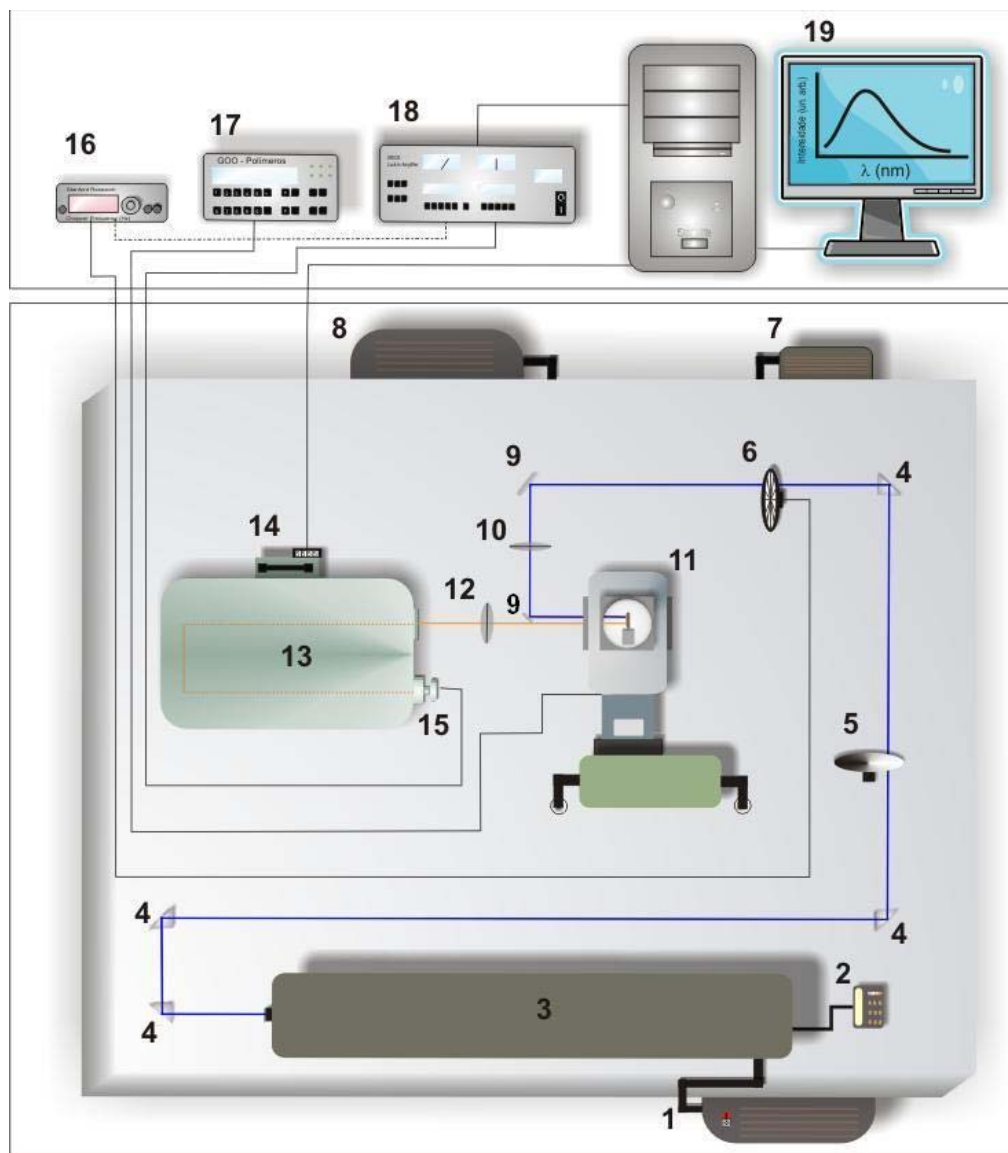


Figura 4.7 – Esquema da técnica de PL com Laser de Ar⁺: 1 – Câmara de refrigeração do laser; 2 – Controlador do laser; 3 – Laser de Ar⁺; 4 – Prismas; 5 – Filtro giratório de densidade neutra; 6 – “Chopper”; 7 – Sistema de vácuo; 8 – Compressor; 9 – Espelhos; 10 – Lente focalizadora; 11 – Criostato; 12 – Lente coletora; 13 – Monocromador; 14 – Motor de Passo; 15 – Fotomultiplicador de GaAs; 16 – Controlador de frequência do “Chopper”; 17 – Controlador de temperatura; 18 – Lock-in; e, 19- Sistema de aquisição de dados.

A fonte de excitação utilizada é um laser de Ar^+ , emitindo na linha de 458 Å. O laser é refrigerado a água e modulado mecanicamente por um “chopper” na frequência de 200 Hz. O “spot” de luz sobre a amostra é de aproximadamente 121 μm a uma corrente de 19 A. O substrato com o filme polimérico é fixado com teflon a um porta-amostra colocado no interior do criostato, o qual é acoplado a um sistema de vácuo. O sistema de vácuo é composto por uma bomba mecânica e uma bomba turbo-molecular que permitem atingir pressões da ordem de 10^{-6} Torr. Pressões desta ordem são necessárias para que o sistema de ciclo fechado de hélio permita a obtenção de medidas à baixas temperaturas. Com o sistema de vácuo também é possível evitar a foto-oxidação do P3MT.

A emissão da amostra é coletada e focalizada para a fenda de entrada do espectrômetro Jarrell-Ash (de 0,5m) por uma lente convergente. A abertura da fenda foi de aproximadamente 400 μm . Foram utilizados dois filtros RG 495 (Schott) postos diante da fenda a fim de eliminar a radiação espalhada proveniente do laser. Utilizamos também um filtro RG 695 (Schott) para obtermos o espectro a partir de $\sim 710\text{nm}$, pois foi necessário eliminar um máximo de emissão do sinal da amostra nesta região. Dentro do monocromador, uma grade de difração de 600 linhas/mm com “blaze” em 12000 Å se move devido a um motor de passo para fazer a varredura de comprimento de onda. O sinal passa por um fotomultiplicador de GaAs que detecta e envia o sinal para um amplificador síncrono (“lock-in”) modelo SR510 (Stanford). O “lock-in” repassa o sinal amplificado para o sistema de aquisição, que o processa e exibe na tela do computador. A temperatura é controlada pelo sistema marca LakeShore modelo 331. A potência do feixe de excitação é estabelecida através da utilização de um filtro circular giratório disposto no percurso do laser.

4.3 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO POR REFLETÂNCIA (UV-VIS)

A técnica de espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e do visível (UV-Vis) é muito utilizada devido à facilidade de obtenção dos espectros e de seu baixo custo. Para que ocorra o fenômeno de absorção, a luz incidente precisa ter energia igual ou maior que o primeiro nível excitado permitido do material. Neste caso fótons são absorvidos pelos elétrons presentes nas moléculas do polímero. Os espectros de absorção geralmente são largos (grande largura a meia altura) devido à grande dispersão dos tipos de comprimentos de conjugação.

Os espectros são obtidos por medidas da refletância (R) do material. Esta medida é feita através da razão entre o fluxo de radiação refletida e o fluxo de radiação incidente na superfície:

$$R = \frac{\phi_r}{\phi_i} \quad (4.1)$$

Se não houver espalhamento e luminescência, a soma da transmitância, da absorvância e da refletância é igual à 1 (um). Para o caso onde não há transmitância, teremos:

$$A + R = 1 \quad (4.2)$$

Através desta relação obtemos o espectro de absorção por reflexão. Na figura 4.8 mostramos a montagem experimental utilizada para a obtenção dos espectros de absorção.

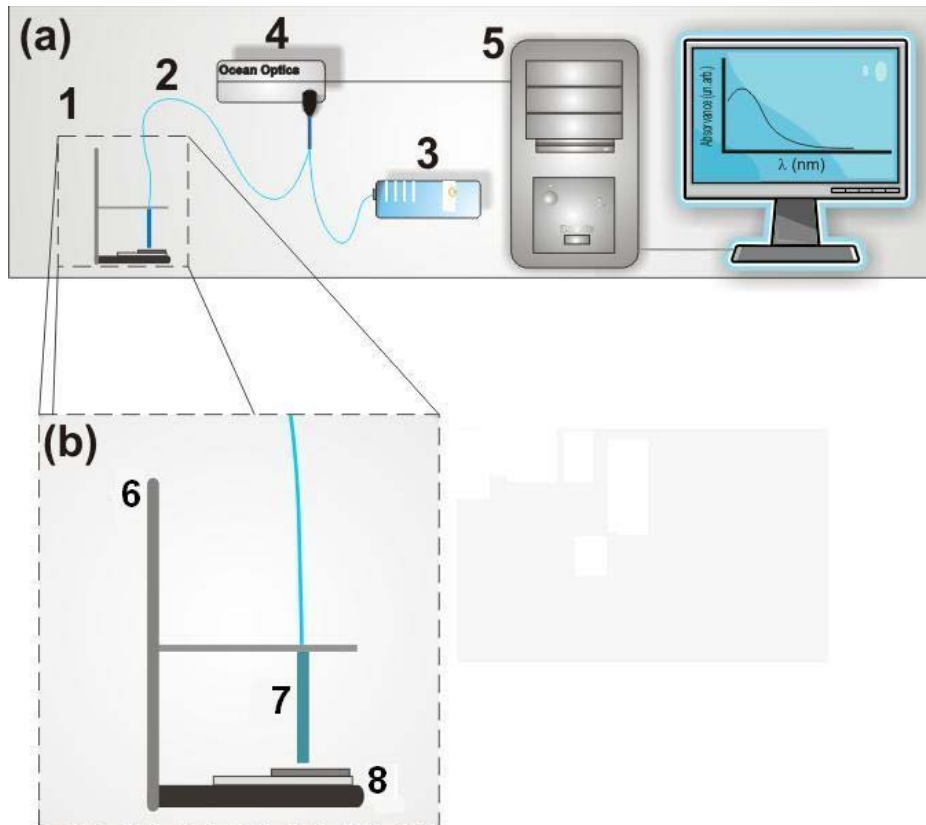


Figura 4.8 – Espectrômetro de UV-VIS. (a) 1 – Suporte; 2 – Fibra Óptica; 3- Lâmpada de Tungstênio; 4 – Placa de aquisição; 5 – Computador. (b) Detalhe do suporte: 6 – Suporte da fibra óptica; 7 – Fibra óptica; 8 – Filme polimérico de P3MT sobre substrato de FTO.

O equipamento utilizado é um espectrômetro de fibra óptica da “Ocean Optics”. Os dados são obtidos a partir da reflexão sobre a amostra de um feixe de luz policromático cuja origem é uma lâmpada de tungstênio operando na faixa de 390 nm a 980

nm. Esta aparelhagem está montada no Laboratório de Óptica e Optoeletrônica do Departamento de Física da Universidade Estadual de Londrina (UEL).

O substrato de FTO com filme de P3MT (8 na figura 4.8b) é colocado sob o feixe de luz direcionado pela fibra ótica (7 na figura 4.8b) ligada à lâmpada de tungstênio (3 na figura 4.8a). A fibra ótica é ligada a uma placa de aquisição (4 na figura 4.8a). O computador (5 na figura 4.8a) recebe e processa os dados da placa de aquisição para a obtenção do espectro.

4.4 RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (EPR)

A detecção da presença de radicais cátion (ou pólarons elétrons) pode ser feita através da técnica de ressonância paramagnética eletrônica, EPR (do inglês: *Electron Paramagnetic Resonance*). As medidas de EPR foram realizadas no Laboratório de Fluorescência e Ressonância Paramagnética Eletrônica do Centro de Ciências Exatas da Universidade de Estadual de Londrina (UEL).

O sistema é constituído por uma fonte de radiação de microondas com válvula Klystron, por uma célula de absorção e um detector. A célula de absorção é uma cavidade ressonante situada entre as peças polares de um eletroímã e onde a radiação de microondas é concentrada. Nesta cavidade coloca-se a amostra de P3MT previamente raspada do substrato de FTO. A detecção do sinal de EPR é feita por meio de um diodo semiconductor sensível às frequências de microondas, ligado a um sistema de aquisição de dados. Os dados podem ser visualizados em um osciloscópio acoplado ao diodo, ou em um sistema mecânico que desenha o espectro em papel ou ainda no computador onde os dados podem ser gravados. O esquema da figura 4.9 representa a montagem utilizada, onde o sinal da amostra é detectado por reflexão.

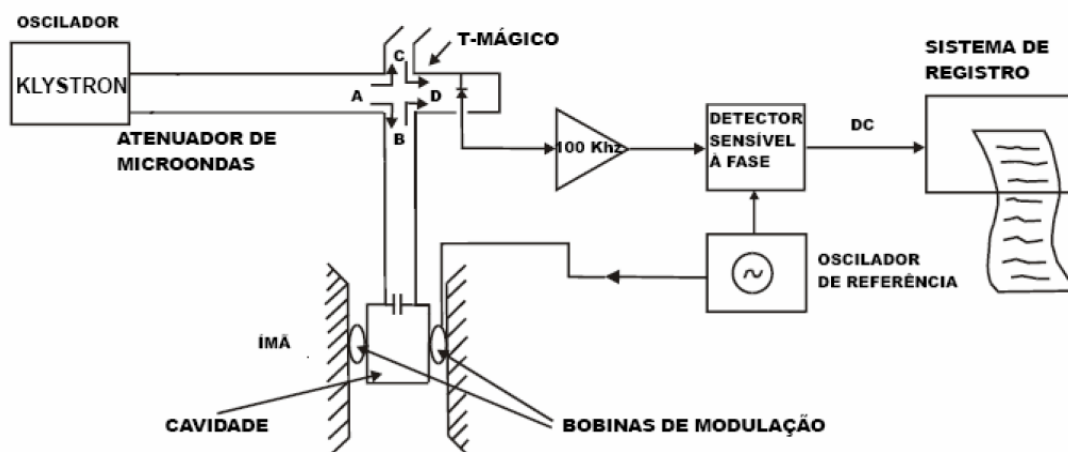


Figura 4.9 – Configuração básica de um Espectrômetro de EPR [4.6].

As medidas foram realizadas à temperatura ambiente num espectrômetro de EPR JEOL (JES-PE-3X), operando em banda-X (9,56 GHz). Os espectros foram obtidos sob campo central em 3400 Gauss, com varredura de ~100 Gauss em torno do campo central, com tempo de varredura de 2 minutos, constante de tempo de 0,03s, potência de micro-ondas de 40 mW, frequência de modulação 9,58 GHz e usando a quarta linha do espectro do MgO:Mn^{2+} ($g = 1,981$) como marcador de campo. O fator espectroscópico g nos permite caracterizar o radical livre e este pode ser calculado em relação ao g do marcador que é conhecido [4.7].

Para obtermos uma expressão para o cálculo do fator g a partir dos dados que obtemos nos espectros de EPR, consideramos a condição de ressonância de um elétron desemparelhado sob uma frequência de microondas incidente produzindo ressonância paramagnética eletrônica. Esta condição é descrita por:

$$h\nu = g\beta H \quad (4.1)$$

Onde h é a constante de Planck, ν a frequência, β o magnéton de Bohr e H o campo magnético externo.

Para a mesma frequência de microondas (ν) obtém-se, fazendo a varredura do campo magnético, um valor H_1 que permite obter o fator $g = g_1$ da amostra e um valor H_2 que permite obter o fator $g = g_2$ do marcador de campo. Usando a equação 4.1 para ambos os sinais, tem-se:

$$h\nu = g_1\beta H_1 \quad (4.2)$$

$$h\nu = g_2\beta H_2 \quad (4.3)$$

Desta forma:

$$g_1 \beta H_1 = g_2 \beta H_2 \quad (4.4)$$

E assim:

$$g_1 = g_2 \frac{H_2}{H_1} \quad (4.5)$$

Podemos ter uma maior precisão na obtenção do fator g_1 usando a diferença:

$$\Delta H = H_2 - H_1 \quad (4.6)$$

Na figura 4.10 mostramos um gráfico da intensidade do sinal de EPR do radical livre em função do campo magnético em Gauss. No espectro de EPR aparecem a terceira e a quarta linha do marcador MgO:Mn^{2+} e a linha do radical cátion da amostra de P3MT ao centro. ΔH é a diferença do campo magnético entre a quarta linha do marcador e a linha referente ao radical livre.

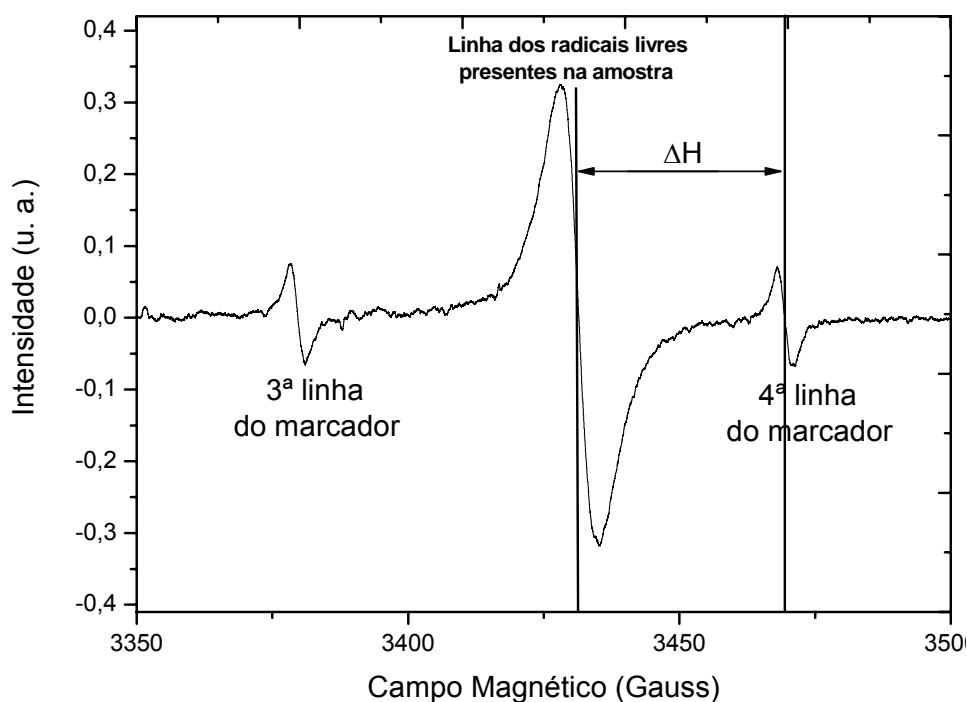


Figura 4.10 – Espectro de EPR de uma amostra de P3MT sintetizada com Et_4NBF_4 . O espectro mostra a terceira e quarta linhas do marcador MgO:Mn^{2+} e a linha do radical cátion da amostra ao centro. Também mostramos que ΔH é a diferença de campo entre a quarta linha do marcador e a linha referente ao radical livre.

Isolando H_2 na equação 4.6 e substituindo na equação 4.5, temos;

$$g_1 = g_2 \left(\frac{H_1 + \Delta H}{H_1} \right) \quad (4.7)$$

Que resulta em:

$$g_1 = g_2 \left(1 + \frac{\Delta H}{H_1} \right) \quad (4.8)$$

A partir desta equação podemos encontrar o valor de g_1 que corresponde ao fator g da amostra de P3MT a ser analisada.

4.5 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE INFRAVERMELHO (FTIR)

A absorção no infravermelho pode revelar dados da composição química de um material através das frequências dos modos vibracionais. Isto pode nos ajudar a identificar a estrutura molecular do P3MT sintetizado por eletroquímica. A técnica de espectroscopia de absorção no infravermelho utiliza o interferômetro de Michelson e uma ferramenta matemática: a transformada de Fourier. Devido a isto a técnica se chama: Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier, cuja sigla “FTIR” corresponde a *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*.

As medidas de espectroscopia foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina (UEL). A fonte infravermelha emite na região que corresponde às frequências das vibrações moleculares, conhecida como infravermelho médio ($\sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ à 400 cm^{-1}). Na figura 4.11 mostramos o esquema do espectrômetro de FTIR.

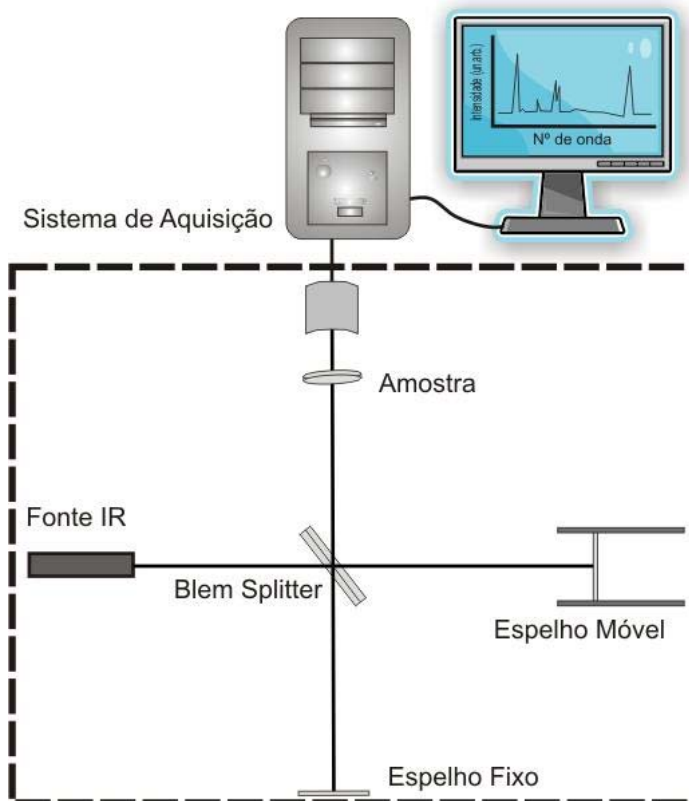


Figura 4.11 – Esquema do espectrômetro de FTIR.

A radiação infravermelha na região entre $\sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ à 400 cm^{-1} é produzida quando a fonte é aquecida eletricamente. A fonte é constituída de óxidos de terras raras. O interferômetro de Michelson é composto por um divisor de feixes (“beam splitter”), um espelho fixo e um espelho móvel. No interferômetro o feixe de radiação infravermelha é inicialmente dividido em duas partes para depois recombinar-se. O divisor de feixes consiste num disco de brometo de potássio recoberto com um filme muito fino de germânio, com refletância aproximadamente igual à transmitância para gerar e recombinar os dois meios-feixes no interferômetro. As energias dos feixes refletido e transmitido são aproximadamente iguais. A porcentagem transmitida segue para o espelho móvel e a refletida vai para o espelho fixo. Os feixes são refletidos nos dois espelhos e recombinam-se no divisor de feixes onde interferências construtivas e destrutivas ocorrem de acordo com a posição do espelho móvel em relação ao espelho fixo (retardamento). O feixe resultante passa através da amostra onde ocorre a absorção e se dirige ao detector. O sistema de detecção é piroelétrico e operado à temperatura ambiente. O detector é constituído de sulfato de triglicina e está ligado a um computador que recebe e processa os dados coletados.

Um interferograma típico é obtido realizando a soma das ondas co-seno de todas as frequências presentes na fonte da radiação:

$$I(\delta) = \sum_{\nu_i} B(\nu_i) \cdot \cos(2\pi\delta\nu_i) \quad (4.3)$$

onde δ é o retardo ótico provocado pelo espelho e $B(\nu)$ é a intensidade do espectro em função da frequência ν . Para obter a intensidade em função de número de onda, é necessário utilizar a transformada de Fourier no interferograma obtido da amostra:

$$B(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) \cdot \cos(2\pi\nu\delta) d\delta \quad (4.4)$$

O interferograma se transforma então em espectro de FTIR preservando a intensidade e frequências características da amostra.

Para as medidas de infravermelho foram construídas seis amostras, três feitas com LiClO_4 e três com Et_4NBF_4 , cada uma das três em um estado de dopagem diferente: oxidada, reduzida quimicamente e reduzida eletroquimicamente. O P3MT foi raspado de cada substrato e depois dissolvido em Brometo de Potássio (KBr), transparente à radiação infravermelha. O KBr forma uma solução sólida com o P3MT e é prensado em forma de pastilhas cilíndricas por uma prensa hidráulica à 4 toneladas/cm² por 2 minutos. A pastilha cilíndrica é então colocada no porta-amostra para a realização das medidas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS POLIMÉRICOS

5.1.1 Voltametria Cíclica (VC)

Nesta sessão apresentamos dois voltamogramas cíclicos obtidos na síntese do P3MT. Na figura 5.1 mostramos o voltamograma cíclico de uma amostra sintetizada em solução $0,1\text{mol.L}^{-1}$ de 3MT em $0,1\text{mol.L}^{-1}$ $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$. Na figura 5.2 mostramos o voltamograma cíclico de uma amostra sintetizada em solução $0,1\text{mol.L}^{-1}$ de 3MT em $0,1\text{mol.L}^{-1}$ $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$. As duas curvas apresentam máximos de corrente em potenciais semelhantes. O potencial aplicado variou de $-0,5\text{V}$ a $1,8\text{V}$ para a síntese da amostra com Et_4NBF_4 e de $-0,5\text{V}$ a $2,0\text{V}$ para a síntese da amostra com LiClO_4 . Nos gráficos das figuras 5.1 e 5.2, indicamos também o electrocromismo observado com a variação do potencial.

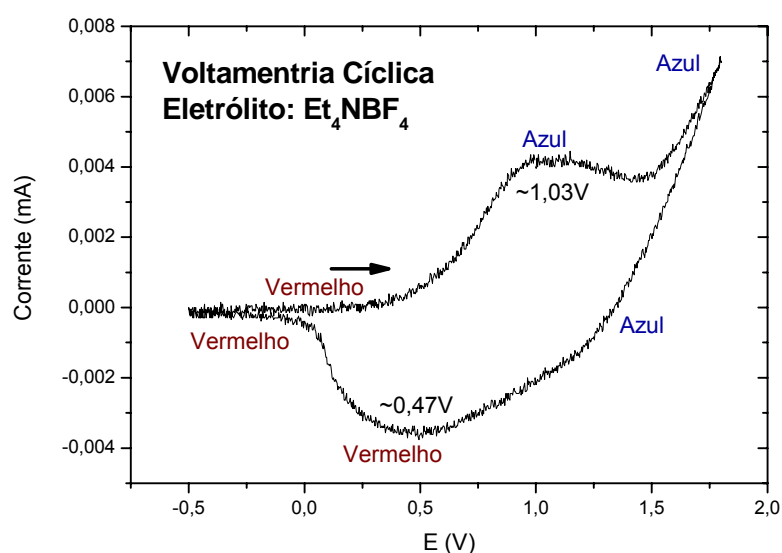


Figura 5.1 – Voltamograma cíclico do eletrodo de trabalho (FTO) em solução com $0,1\text{mol.L}^{-1}$ de 3MT em $0,1\text{mol.L}^{-1}$ $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$. O potencial aplicado varia de $-0,5\text{V}$ a $1,8\text{V}$.

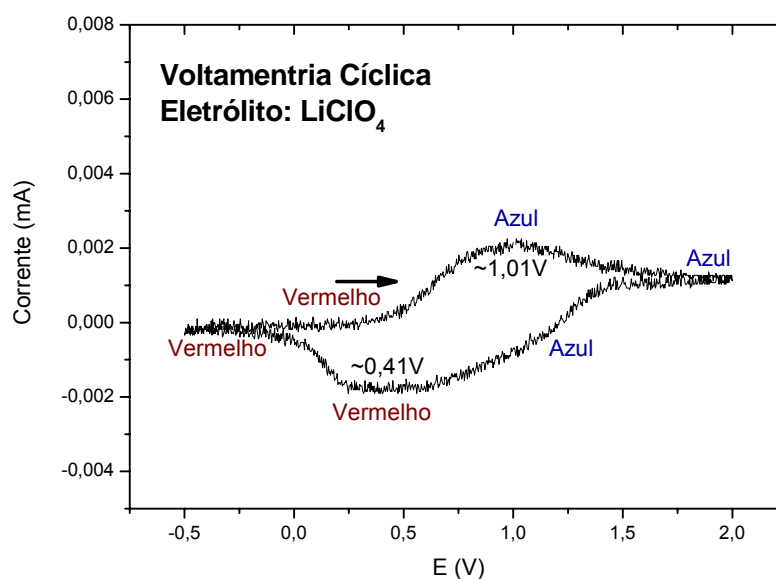


Figura 5.2 – Voltamograma cíclico do eletrodo de trabalho (FTO) em solução com $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de 3MT em $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ LiClO₄/ACN. O potencial aplicado varia de $-0,5 \text{ V}$ a $2,0 \text{ V}$.

Os picos de oxidação e redução são largos e aparecem em aproximadamente $1,03 \text{ V}$ e $0,47 \text{ V}$, respectivamente, para a amostra sintetizada com Et₄NBF₄ e em aproximadamente $1,01 \text{ V}$ e $0,41 \text{ V}$ para a amostra sintetizada com LiClO₄. As intensidades de corrente das curvas de voltametria são diferentes para os diferentes eletrólitos. De modo geral as duas curvas de voltametria e o electrocromismo têm uma boa concordância com outros trabalhos encontrados na literatura [5.1, 5.2], no entanto apresentam muito ruído. Isto pode ser devido à baixa sensibilidade do potenciostato utilizado.

5.1.2 Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

Segundo o mecanismo demonstrado na página 59, a oxidação do monômero ocorre via radical cátion. Um radical cátion é um radical livre que pode estar localizado sobre a parte orgânica da molécula (átomos de carbono) ou sobre o heteroátomo [5.3]. O P3MT obtido por síntese eletroquímica em sua forma desdopada, não apresenta cadeias quinônicas, mas apenas benzênicas. As cadeias benzênicas correspondem ao nível fundamental de menor energia da cadeia de P3MT. As impurezas (dopantes), no entanto, tornam as cadeias quinônicas estáveis, mantendo os radicais livres presentes no polímero. Podemos detectar

estes radicais livres e verificar onde estão localizados através da técnica de ressonância paramagnética eletrônica (EPR).

As medidas de ressonância paramagnética eletrônica são feitas usando como marcador de campo o MgO:Mn^{2+} que tem o fator espectroscópico g igual a 1,981 [5.4]. O valor do parâmetro g nos permite identificar o radical livre e pode ser encontrado em relação ao g do marcador que é conhecido.

Na figura 5.3 mostramos os espectros de EPR das amostras oxidadas sintetizadas com Et_4NBF_4 e LiClO_4 . Obtendo o valor de H_1 e ΔH de cada espectro, encontramos o valor de g através da equação 4.8.

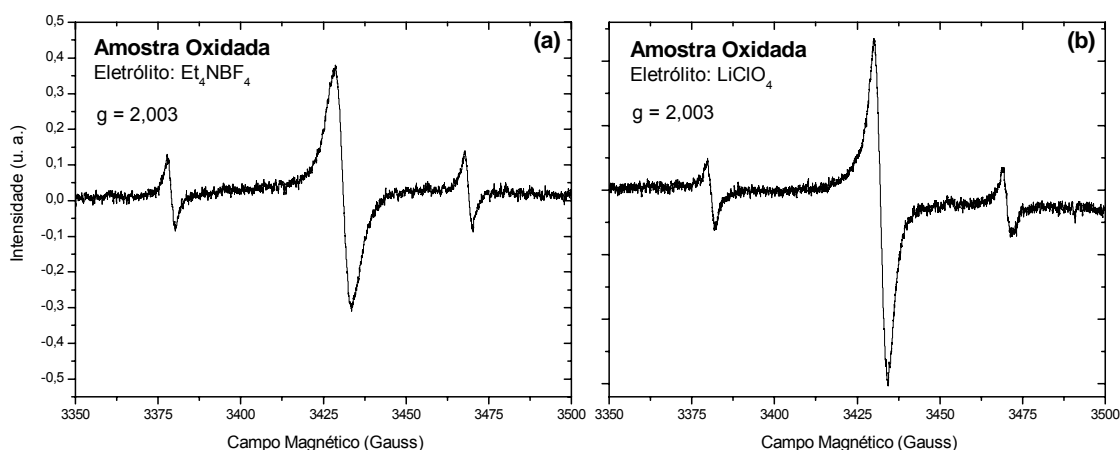


Figura 5.3 – Espectros de EPR das amostras oxidadas sintetizadas com (a) Et_4NBF_4 e (b) LiClO_4 .

Todas as amostras apresentaram sinal de EPR e os espectros são semelhantes para todas as amostras oxidadas e reduzidas (eletroquimicamente e quimicamente), mostrando apenas variação de intensidade entre elas. Devido à presença de sinal correspondente ao radical livre, podemos afirmar que todas as amostras possuem estruturas quinônicas em sua constituição molecular (figuras 3.13 e 5.4), formando cadeias mistas.

O valor do fator g encontrado é o mesmo para todas as amostras sintetizadas com ambos os eletrólitos: 2,003. Este valor do fator g é muito próximo do valor do g efetivo para o radical livre ($g_{\text{ra}} = 2,0033$) [5.5, 5.6] indicando a identidade das espécies paramagnéticas detectadas como pólarons. O valor do fator g de um spin sobre o núcleo de enxofre fica na faixa de 2,014 a 2,020, o que nos leva a concluir que os radicais estão próximos de átomos de carbono entre segmentos conjugados.

Na figura 5.4 mostramos a representação de um radical cátion como o detectado nos espectros de EPR, formando uma cadeia mista (parte benzênica e parte quinônica).

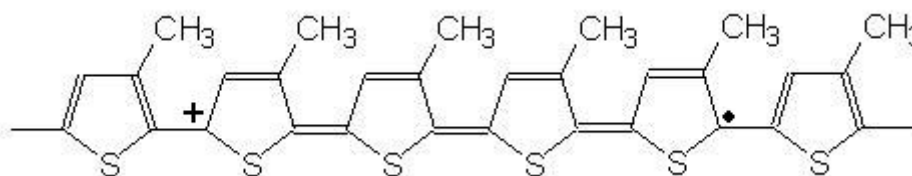


Figura 5.4 – Representação de um radical cátion com fator $g = 2,003$ num segmento de cadeia de P3MT.

A intensidade do sinal de EPR está diretamente ligada à quantidade de radicais livres na amostra. Devido a isto, poderíamos considerar a princípio que a amostra preparada com o eletrólito Et_4NBF_4 (figura 5.3a) apresenta menos radicais livres. No entanto a quantidade de material utilizada para a obtenção dos espectros não foi controlada, o que faz esta afirmação ser imprecisa.

5.1.3 Absorção de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Nesta sessão apresentamos os resultados obtidos de absorção (FTIR) primeiramente para amostras sintetizadas com Et_4NBF_4 e depois com LiClO_4 . Foram realizadas medidas de FTIR no intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} , e analisados dois intervalos: de 900 a 1450 cm^{-1} e de 2700 a 3100 cm^{-1} .

5.1.3.1 Resultados de FTIR de Amostras Sintetizadas com Et_4NBF_4

Na figura 5.5 mostramos os espectros de FTIR das amostras de P3MT sintetizadas com Et_4NBF_4 , no intervalo de 900 a 1550 cm^{-1} , nos estados oxidado, reduzido eletroquimicamente e reduzido quimicamente. Nesta figura também mostramos o espectro de

FTIR do eletrólito Et_4NBF_4 . As linhas verticais mostram as absorções que correspondem à influência do eletrólito no sinal das amostras.

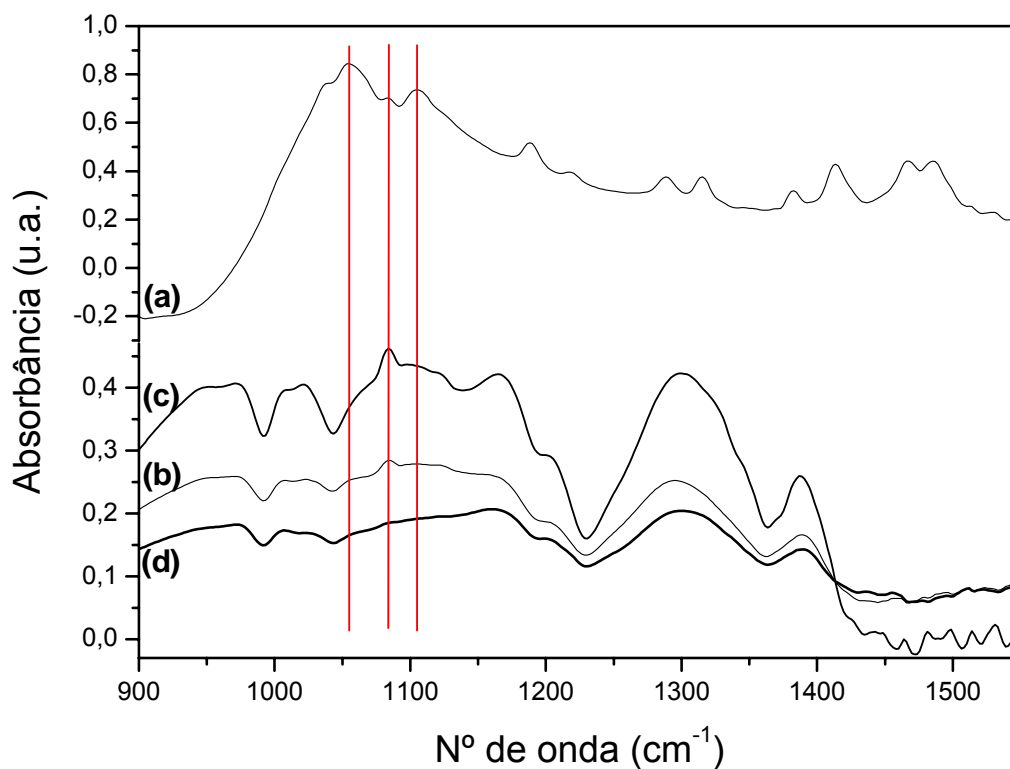


Figura 5.5 – Espectros de FTIR (a) do eletrólito Et_4NBF_4 ; da amostra de P3MT sintetizada com Et_4NBF_4 (b) oxidada; (c) reduzida eletroquimicamente; e (d) reduzida quimicamente no intervalo de 900 a 1550 cm^{-1} .

Na figura 5.6 mostramos os espectros das amostras de P3MT sintetizadas com Et_4NBF_4 novamente, destacando as absorções a serem caracterizadas. Na figura 5.7 mostramos os espectros das amostras de P3MT sintetizadas com Et_4NBF_4 no intervalo de 2700 a 3100 cm^{-1} .

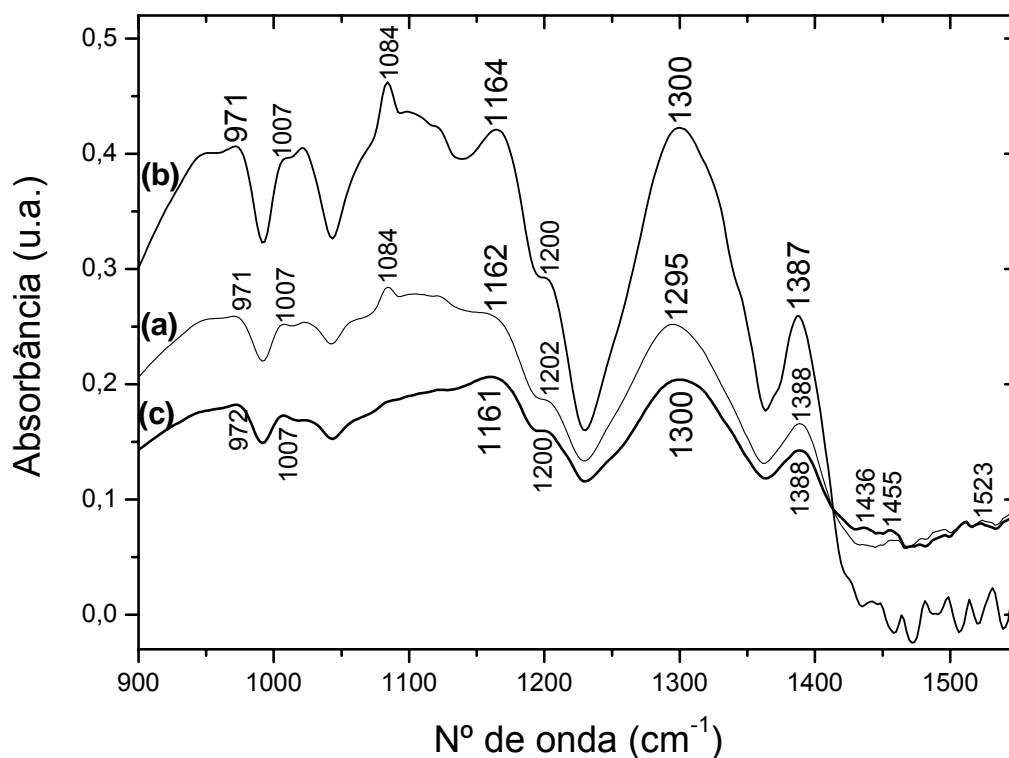


Figura 5.6 – Espectros de FTIR da amostra de P3MT sintetizada com Et_4NBF_4 (a) oxidada; (b) reduzida eletroquimicamente; e (c) reduzida quimicamente no intervalo de 900 a 1550 cm^{-1} .

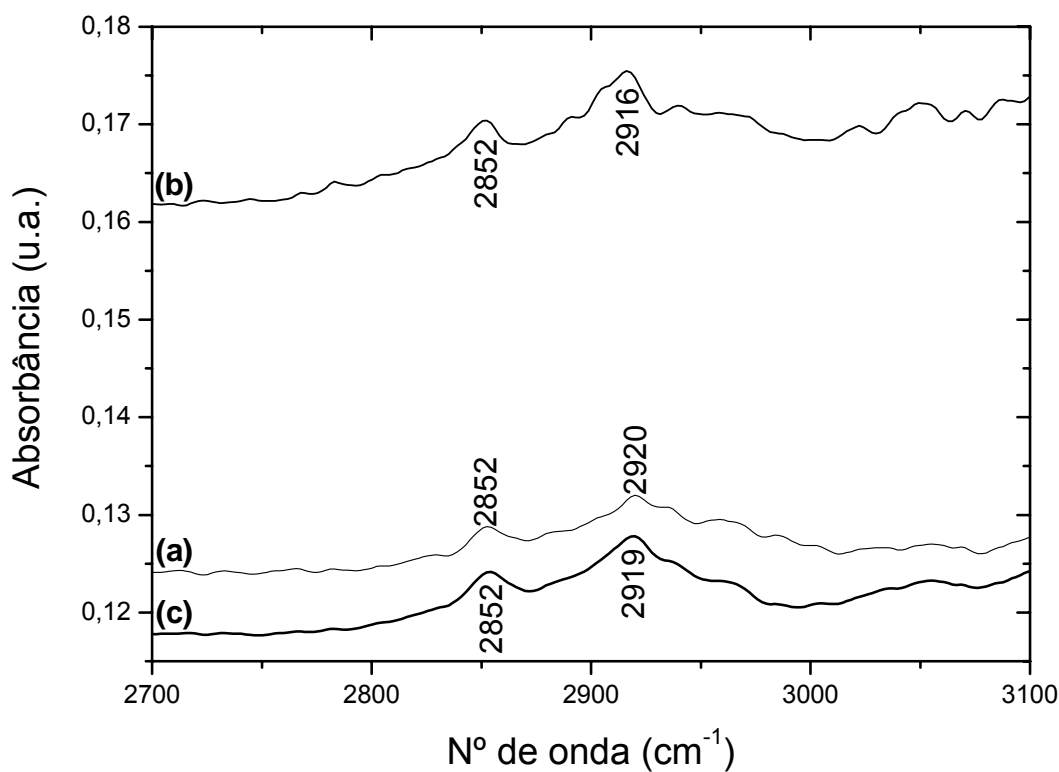


Figura 5.7 – Espectros de FTIR da amostra de P3MT sintetizada com Et_4NBF_4 (a) oxidada; (b) reduzida eletroquimicamente; e (c) reduzida quimicamente no intervalo de 2700 a 3100 cm^{-1} .

Na tabela 5.I foram relacionadas as frequências características no intervalo de 900 a 1550 cm^{-1} em comparação aos resultados de Sun et al. [5.7] (figura 3.19) e com o espectro do Et_4NBF_4 apresentado na figura 5.5. Na tabela 5.II relacionamos as frequências características no intervalo de 2700 a 3100 cm^{-1} em comparação aos resultados de Ballarin et al. [5.8].

Tabela 5.I – Frequências características de FTIR (cm^{-1}) atribuídas ao P3MT sintetizado com Et_4NBF_4 no intervalo de 900 a 1550 cm^{-1} em comparação com os resultados de Sun et al. [5.7].

Oxidada	Reduzida Eletroquimicamente	Reduzida Quimicamente	Não-dopado* (0%) Sun et al. [5.7]*	Dopada (25%) Sun et al. [5.7]*	Atribuições
971	971	972	970(w)	970(s)	β do anel
1007	1007	1007	1005(w)	1005(w)	β ($\text{C}_\beta\text{-H}$) no plano
1084	1084	-	-	1100(s)	Eletrólito
1162	1164	1161	1160(s)	1160(vs)	β do anel
1202	1200	1200	1200(w)	1200(s)	ν (C-C)
-	-	-	1310(s)	-	ν (C=C)
1295	1300	1300	-	1300(vs)	ν do anel quinônico
-	-	-	1380(m)	-	β (CH_3) em fase
1388	1387	1388	-	1390(vs)	ν do anel quinônico
1435	-	1436	1440(s)	-	ν do anel benzênico
1456	-	1455	1455(s)	-	ν do anel benzênico
1523	-	1523	1520(w)	-	ν do anel benzênico

* Intensidade dos picos: (vs) muito forte; (s) forte; (m) médio; (w) fraco; (vw) muito fraco.

β : Deformação angular; ν : Estiramento.

Tabela 5.II – Frequências características de FTIR (cm^{-1}) atribuídas ao P3MT sintetizado com Et_4NBF_4 no intervalo de 2700 a 3100 cm^{-1} em comparação com os resultados de Ballarin et al. [5.8].

Oxidada	Reduzido Eletroquimicamente	Reduzido Quimicamente	3MT - Ballarin et al. [5.8]	Atribuições
2852	2852	2853	2860	ν_s (CH_3)
2920	2916	2919	2956	ν_{as} (CH_3)

ν_s : Estiramento simétrico; ν_{as} : Estiramento assimétrico.

As absorções no intervalo de 900 a 1550 cm^{-1} apresentam uma boa correspondência com o espectro apresentado no trabalho de Sun et al. [5.7] (figura 3.19) da amostra dopada sintetizada com o mesmo eletrólito.

Observamos pequenas flutuações na posição das bandas correspondentes à deformação do anel (970 e 1160 cm^{-1}) entre os diferentes estados.

A banda em 1084 cm^{-1} foi atribuída ao eletrólito comparando os espectros das amostras e do eletrólito. Estas bandas são observadas na amostra dopada obtida por Sun et al. e em nossas amostras oxidada e reduzida eletroquimicamente. Isto indica que o processo mais efetivo de desdopagem neste caso foi a redução eletroquímica.

No espectro do P3MT não-dopado obtido por Sun et al. [5.5] (figura 3.19), as bandas em 1440, 1455 e 1520 cm^{-1} aparecem intensas e evidentes. Entretanto a amostra dopada obtida pelo autor estas bandas não aparecem. As bandas em 1310 e 1380 cm^{-1} no material não-dopado deslocam para 1300 e 1390 cm^{-1} no material dopado (além de aumentar muito a intensidade) evidenciando uma mudança na estrutura do material devido à dopagem. Estas evidências nos indicam que estas bandas em 1300 e 1390 cm^{-1} estão associadas a cadeias quinônicas que surgem em grande quantidade em um material dopado. Entretanto Sun et al. [5.7] atribui estas bandas à vibração C=C e à deformação CH_3 respectivamente. Em nossos espectros estas bandas aparecem com grande intensidade e com pequeno deslocamento da banda em 1300 cm^{-1} na amostra oxidada (1295 cm^{-1}) e a banda em 1390 cm^{-1} com pequeno deslocamento em todas as amostras (1388 cm^{-1}). Observamos também presença das bandas correspondentes às estruturas benzênicas em nossas amostras oxidada e reduzida quimicamente (figura 5.6) com pequenos deslocamentos. A banda que aparece bem definida em 1440 cm^{-1} no material não-dopado (figura 3.19) apresenta-se com pouca intensidade em nossos espectros e deslocada em 1435 e 1436 cm^{-1} em nossas amostras. A banda em 1455 cm^{-1} apresenta um pequeno deslocamento na amostra oxidada (1456 cm^{-1}) e a banda em 1520 cm^{-1} aparece em 1523 cm^{-1} em nossas amostras. A diferença de intensidade entre as bandas associadas às estruturas quinônicas (1300 e 1390 cm^{-1}) e ao estiramento do anel aromático (1440, 1455 e 1520 cm^{-1}) em nossos espectros nos indicam que nossas amostras apresentam um maior número de formações quinônicas do que benzênicas.

As formações quinônicas podem estar associadas à concentração de dopantes, visto que a amostra que apresenta bandas mais intensas correspondentes ao eletrólito (amostra reduzida eletroquimicamente) também possui as bandas em 1300 e 1390 cm^{-1} mais intensas. A amostra reduzida quimicamente, além de apresentar menor concentração de dopantes, apresenta estas bandas menos intensas.

A absorção em 1007 cm^{-1} correspondente à deformação C-H no plano associada à posição β do anel presente em todas as amostras indica que houve formação do polímero através de acoplamentos nas posições 2 e 5 (figura 3.12).

Para caracterizar os picos no intervalo de 2700 a 3100 cm^{-1} utilizamos os dados de Ballarin et al. [5.8]. Neste intervalo observamos a absorção característica da vibração simétrica do CH_3 ($\sim 2852\text{ cm}^{-1}$). A banda em $\sim 2916\text{ cm}^{-1}$ é atribuída tentativamente à vibração assimétrica do CH_3 , apresentando porém um deslocamento para menor número de onda de cerca de 40 cm^{-1} em relação aos dados obtidos por Ballarin et al. [5.8] (tabela 5.II). Este deslocamento pode estar evidenciando a polimerização do material.

5.1.3.2 Resultados de FTIR de Amostras Sintetizadas com LiClO_4

Na figura 5.8 mostramos os espectros de FTIR das amostras de P3MT sintetizadas com LiClO_4 , no intervalo de 900 a 1550 cm^{-1} , nos estados oxidado, reduzido eletroquimicamente e reduzido quimicamente. Nesta figura também mostramos o espectro de FTIR do eletrólito LiClO_4 . As linhas verticais mostram as absorções que correspondem à influência do eletrólito no sinal das amostras.

Na figura 5.9 mostramos os mesmos espectros de P3MT sintetizado com LiClO_4 . Na figura 5.10 mostramos os espectros das amostras de P3MT sintetizadas com LiClO_4 no intervalo de 2700 a 3100 cm^{-1} .

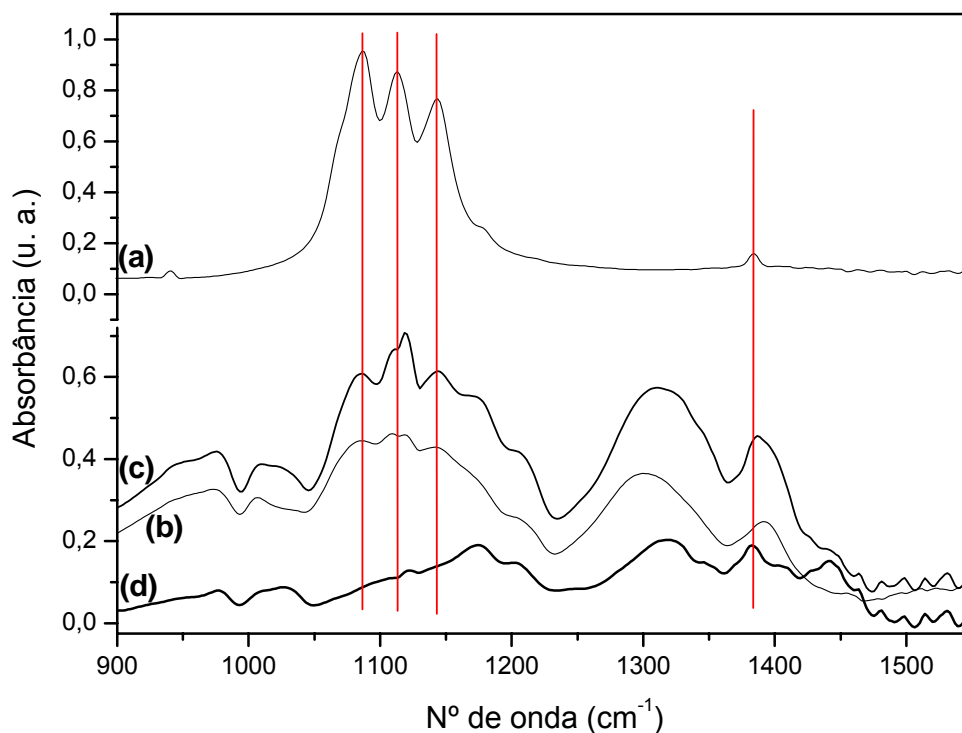


Figura 5.8 – Espectros de FTIR (a) do eletrólito LiClO_4 ; da amostra de P3MT sintetizada com LiClO_4 (b) oxidada; (c) reduzida eletroquimicamente; e (d) reduzida quimicamente no intervalo de 900 a 1550 cm^{-1} .

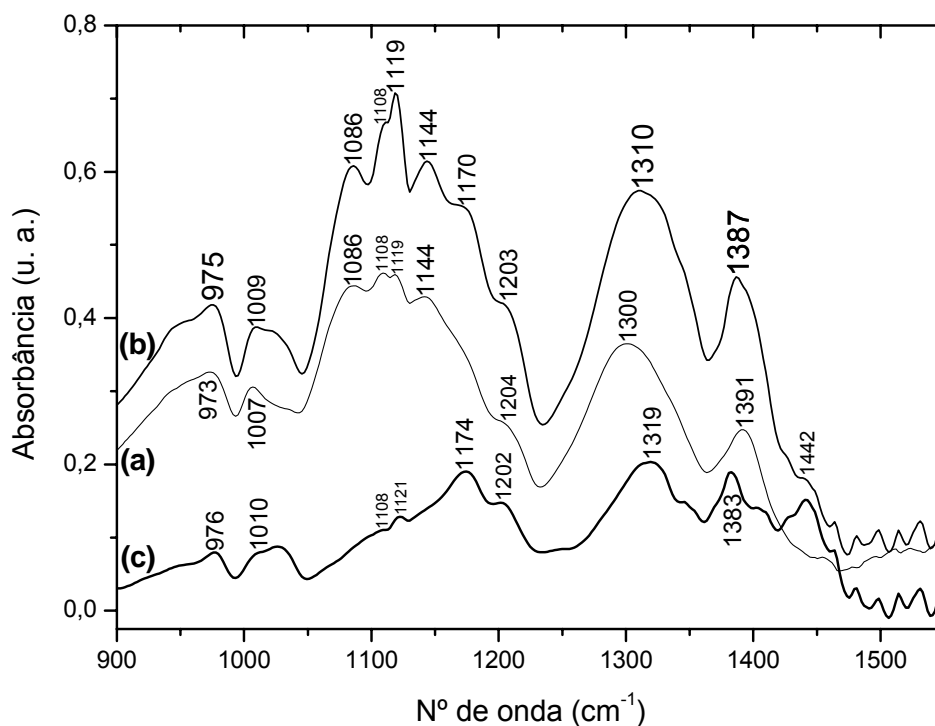


Figura 5.9 – Espectros de FTIR da amostra de P3MT sintetizada com LiClO_4 (a) oxidada; (b) reduzida eletroquimicamente; e (c) reduzida quimicamente no intervalo de 900 a 1550 cm^{-1} .

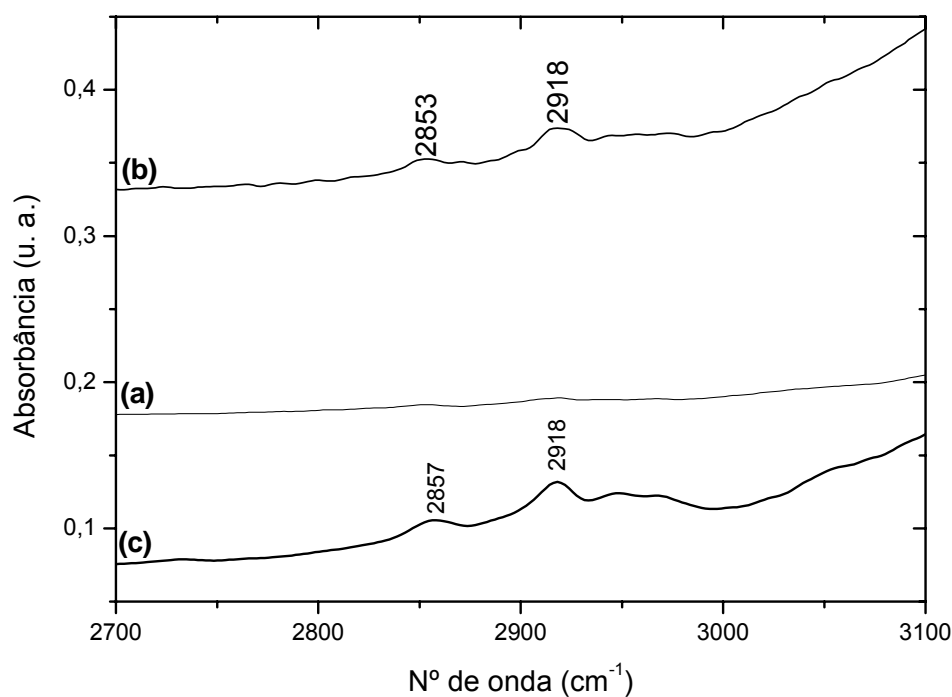


Figura 5.10 – Espectros de FTIR da amostra de P3MT sintetizada com LiClO₄ (a) oxidada; (b) reduzida eletroquimicamente; e (c) reduzida quimicamente no intervalo de 2700 a 3100 cm⁻¹.

Na tabela 5.III relacionamos as frequências características de nossos resultados no intervalo de 900 a 1550 cm⁻¹ em comparação aos resultados de Sun et al. [5.7] (figura 3.19) e com o espectro do LiClO₄ apresentado na figura 5.8. Observamos também a correspondência destas atribuições com as realizadas nas amostras sintetizadas com Et₄NBF₄ do item 5.1.3.1. Na tabela 5.IV relacionamos as frequências características de nossos resultados no intervalo de 2700 a 3100 cm⁻¹ em comparação aos resultados de Ballarin et al. [5.8].

Tabela 5.III – Frequências características de FTIR (cm^{-1}) atribuídas ao P3MT sintetizado com LiClO_4 no intervalo de 900 a 1550 cm^{-1} em comparação com os resultados de Sun et al. [5.7].

Oxidada	Reduzido Eletroquimicamente	Reduzido Quimicamente	Não-dopado* (0%) Sun et al. [5.7]*	Dopada (25%) Sun et al. [5.7]*	Atribuições
973	975	976	970(w)	970(s)	β do anel
1007	1009	1010	1005(w)	1005(w)	β ($\text{C}_\beta\text{-H}$) no plano
1086	1086	-	-	1100(s)	Eletrólito
1108	1108	1108	-	-	Eletrólito
1119	1119	1121	-	-	Eletrólito
1141	1144	-	-	-	Eletrólito
-	1170	1174	1160(s)	1160(vs)	β do anel
1204	1203	1202	1200(w)	1200(s)	ν (C-C)
-	-	-	1310(s)	-	ν (C=C)
1300	1310	1319	-	1300(vs)	ν do anel quinônico
-	-	-	1380(m)	-	β (CH_3) em fase
1391	1387	1383	-	1390(vs)	ν do anel quinônico
-	1440	1442	1440(s)	-	ν do anel benzênico

* Intensidade dos picos: (vs) muito forte; (s) forte; (m) médio; (w) fraco; (vw) muito fraco.
 β : Deformação angular; ν : Estiramento.

Tabela 5.IV – Frequências características de FTIR (cm^{-1}) atribuídas ao P3MT sintetizado com LiClO_4 no intervalo de 2700 a 3100 cm^{-1} em comparação com os resultados de Ballarin et al. [5.8].

Oxidada	Reduzido Eletroquimicamente	Reduzido Quimicamente	3MT - Ballarin et al. [5.8]	Atribuições
-	2853	2857	2860	ν_s (CH_3)
-	2918	2918	2956	ν_{as} (CH_3)

ν_s : Estiramento simétrico; ν_{as} : Estiramento assimétrico.

As absorções no intervalo de 900 a 1550 cm^{-1} apresentam uma boa correspondência com o espectro apresentado no trabalho de Sun et al. [5.7] (figura 3.19) da amostra dopada sintetizada com Et_4NBF_4 .

Observamos flutuações na posição das bandas correspondentes à deformação do anel (970 e 1160 cm^{-1}) entre os diferentes estados. Estas flutuações são maiores do que as observadas no espectro com o mesmo eletrólito da referência utilizada [5.7] (Et_4NBF_4 - tabela 5.I), especialmente na banda em 1160 cm^{-1} que desloca para 1170 e 1174

cm^{-1} nas amostras reduzida eletroquimicamente e quimicamente, e não aparece na amostra oxidada.

A série de bandas observadas de 1086 a 1144 cm^{-1} é devida ao eletrólito. Esta atribuição é feita por meio da comparação com o espectro do eletrólito mostrado na figura 5.8. Estas bandas são observadas nos três estados de dopagem, com exceção apenas das bandas em 1086 e 1144 cm^{-1} na amostra reduzida quimicamente. Isto indica que nenhum dos processos de desdopagem foi efetivo com este eletrólito. A amostra reduzida quimicamente foi mais desdopada em comparação às outras amostras devido a ausência de alguns picos e também pela menor intensidade dos picos observados.

As bandas em 1300 e 1390 cm^{-1} aparecem com grande intensidade e com deslocamento da banda em 1300 cm^{-1} na amostra reduzida eletroquimicamente (1310 cm^{-1}) e na reduzida quimicamente (1319 cm^{-1}), em comparação ao material dopado obtido por Sun et al. [5.7]. A banda em 1390 cm^{-1} aparece com deslocamento em todas as amostras (1391, 1387 e 1383 cm^{-1}), principalmente na amostra reduzida quimicamente. Observamos apenas uma das bandas correspondentes às estruturas benzênicas em nossas amostras preparadas com LiClO_4 com pequenos deslocamentos. A banda bem definida em 1440 cm^{-1} no material não-dopado (figura 3.19) apresenta-se com pouca intensidade e apenas nas amostras reduzidas. A diferença de intensidade entre as bandas associadas às estruturas quinônicas (1300 e 1390 cm^{-1}) e ao estiramento do anel aromático (1440 cm^{-1}) nos indicam que nossas amostras apresentam um maior número de formações quinônicas do que benzênicas.

As formações quinônicas podem estar associadas à concentração de dopantes, visto que a amostra que apresenta bandas mais intensas correspondentes ao eletrólito (amostra reduzida eletroquimicamente) também possui as bandas em 1300 e 1390 cm^{-1} mais intensas. A amostra reduzida quimicamente, além de apresentar menor concentração de dopantes, apresenta estas bandas menos intensas. Ao mesmo tempo, a banda em 1440 cm^{-1} , correspondente às cadeias benzênicas, é quase tão intensa quanto às demais.

A absorção em 1007 cm^{-1} (com deslocamentos) correspondente à deformação C-H no plano associada à posição β do anel presente em todas as amostras indica que houve formação do polímero através de acoplamentos nas posições 2 e 5 (figura 3.12).

Para caracterizar os picos no intervalo de 2700 a 3100 cm^{-1} utilizamos os dados de Ballarin et al. [5.8]. Neste intervalo observamos a absorção característica da vibração simétrica do CH_3 ($\sim 2853 \text{ cm}^{-1}$). A banda em $\sim 2918 \text{ cm}^{-1}$ é atribuída tentativamente à vibração assimétrica do CH_3 , apresentando porém um deslocamento para menor número de onda de cerca de 38 cm^{-1} em relação aos dados obtidos por Ballarin et al. [5.8] (tabela 5.IV),

semelhante ao que observamos no P3MT sintetizado com Et_4NBF_4 . Este deslocamento pode estar evidenciando a polimerização do material. Na amostra oxidada as absorções são quase imperceptíveis.

5.2 PROPRIEDADES ÓTICAS DOS MATERIAIS POLIMÉRICOS

5.2.1 Absorção por Refletância (UV-Vis)

Para medidas de absorção por refletância na região do visível e do ultravioleta foram utilizadas amostras finas que apresentaram textura homogênea. Foram realizadas medidas em três posições diferentes nas amostras. Na figura 5.11 mostramos, para ilustrar, as posições das medidas em uma amostra reduzida eletroquimicamente sintetizada com Et_4NBF_4 . As medidas nas outras amostras foram realizadas em ponto equivalentes aos mostrados na figura.

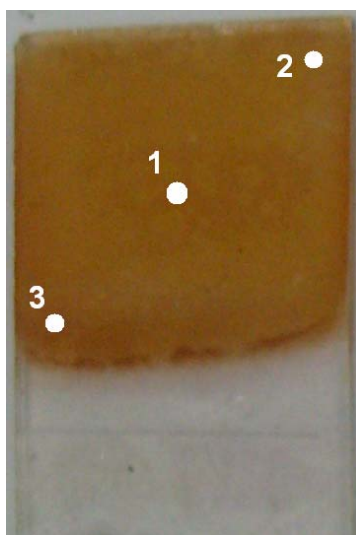


Figura 5.11 – Pontos onde foram realizadas as medidas de absorção e fotoluminescência nas amostras.

5.2.1.1 Medidas de Absorção por Refletância nas Amostras Sintetizadas com Et_4NBF_4

Na figura 5.12 mostramos os espectros de absorção em três diferentes pontos para a amostra oxidada sintetizada com Et_4NBF_4 . As medidas foram realizadas 5 meses após a síntese nas amostras preparadas com Et_4NBF_4 .

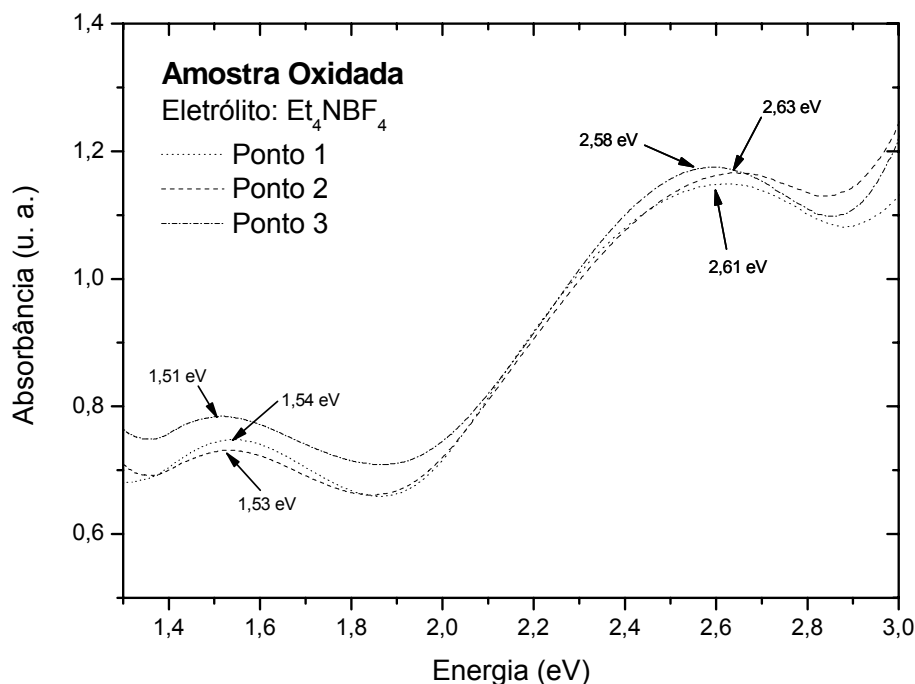


Figura 5.12 – Espectros de absorção UV-Vis da amostra oxidada sintetizada com Et_4NBF_4 em diferentes pontos.

No intervalo considerado (1,3V a 3,0V) surgem dois máximos locais: um na região próxima a 1,5eV e outro, mais intenso, na região próxima a 2,6eV.

Segundo Nicho et al. [5.1] e Sun et al. [5.7], o pico entre 1,4 e 1,7eV corresponde à transição entre a banda π e a banda de bipólaron mais alta ($\hbar\omega_1$ na figura 3.17) e o pico entre 2,6 e 2,7eV corresponde à transição π - π^* ($\hbar\omega_1$ na figura 3.17). Em nossos resultados observamos picos próximos aos apresentados nestas referências [5.1, 5.7]. Os espectros obtidos nos três pontos mostraram pequenas variações em energia dos picos correspondentes à transição π - π^* e à banda de bipólaron indicando ligeiras variações na morfologia.

Na figura 5.13 mostramos as medidas de absorção nos três diferentes pontos para a amostra reduzida eletroquimicamente sintetizada com Et_4NBF_4 .

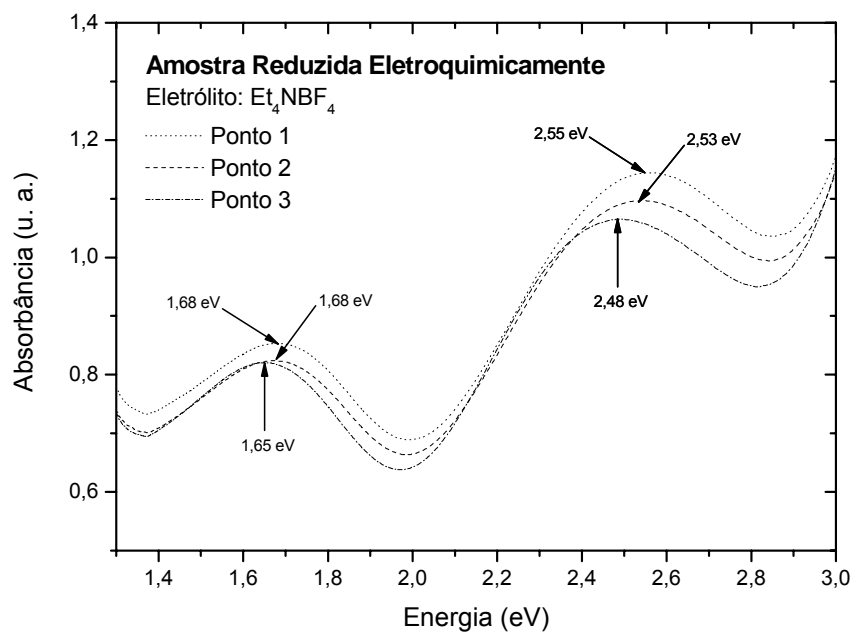


Figura 5.13 – Espectros de absorção UV-Vis da amostra reduzida eletroquimicamente sintetizada com Et₄NBF₄ em diferentes pontos.

Observa-se dois máximos locais: um próximo a 1,7eV e outro, mais intenso, próximo a 2,5eV no intervalo considerado (1,3eV a 3,0eV). O espectro obtido nos três pontos mostrou pequenas variações em energia dos picos correspondentes à transição π - π^* e à banda de bipólaron indicando também ligeiras variações na morfologia.

Na figura 5.14 mostramos as medidas de absorção nos três diferentes pontos para a amostra reduzida quimicamente sintetizada com Et₄NBF₄. Pequenas variações em energia entre as posições de medida também são verificadas.

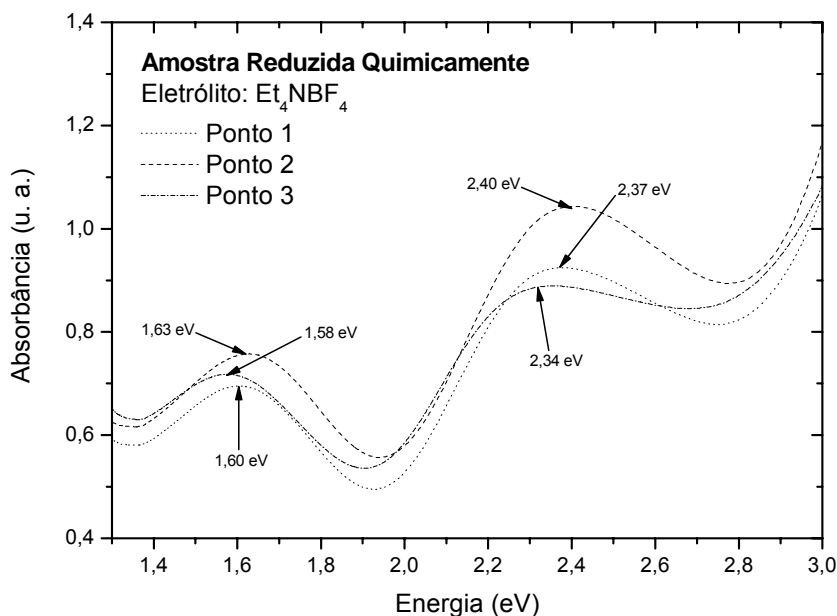


Figura 5.14 – Espectros de absorção UV-Vis da amostra reduzida quimicamente sintetizada com Et_4NBF_4 em diferentes pontos.

Observa-se novamente dois máximos locais: um próximo a 1,6eV e outro, mais intenso, próximo a 2,4eV no intervalo considerado (1,3eV a 3,0eV). O espectro obtido nos três pontos mostrou pequenas variações em energia dos picos correspondentes à transição π - π^* e à banda de bipólaron indicando também ligeiras variações na morfologia.

Os picos da transição π - π^* aparecem entre 2,58 e 2,63eV na amostra oxidada, entre 2,48 e 2,55eV na amostra reduzida eletroquimicamente e entre 2,34 e 2,40eV na amostra reduzida quimicamente, o que é uma variação relativamente grande. Em média, a energia do pico desta transição é maior na amostra oxidada (2,61eV) e menor valor na amostra reduzida quimicamente (2,37eV). Os picos correspondentes à banda de bipólaron surgem entre 1,51 e 1,54eV na amostra oxidada, entre 1,65 e 1,68eV na amostra reduzida eletroquimicamente e entre 1,58 e 1,63eV na amostra reduzida quimicamente. Em média, a energia do pico da banda de bipólaron é maior na amostra reduzida eletroquimicamente (1,67eV), e menor na amostra oxidada (1,53eV). Estamos observando, portanto, um deslocamento da banda de bipólaron superior para maiores energias (ver figura 3.17) na amostra reduzida quimicamente. Sun et al. [5.7], no entanto, não observam variações em energia com a dopagem. Estudos mais sistemáticos devem ser realizados para possibilitar a análise destes resultados contraditórios.

Na figura 5.15 comparamos os espectros obtidos nos três diferentes pontos em cada amostra sintetizada com Et_4NBF_4 . Os espectros são os mesmos apresentados anteriormente nas figuras 5.12, 5.13 e 5.14.

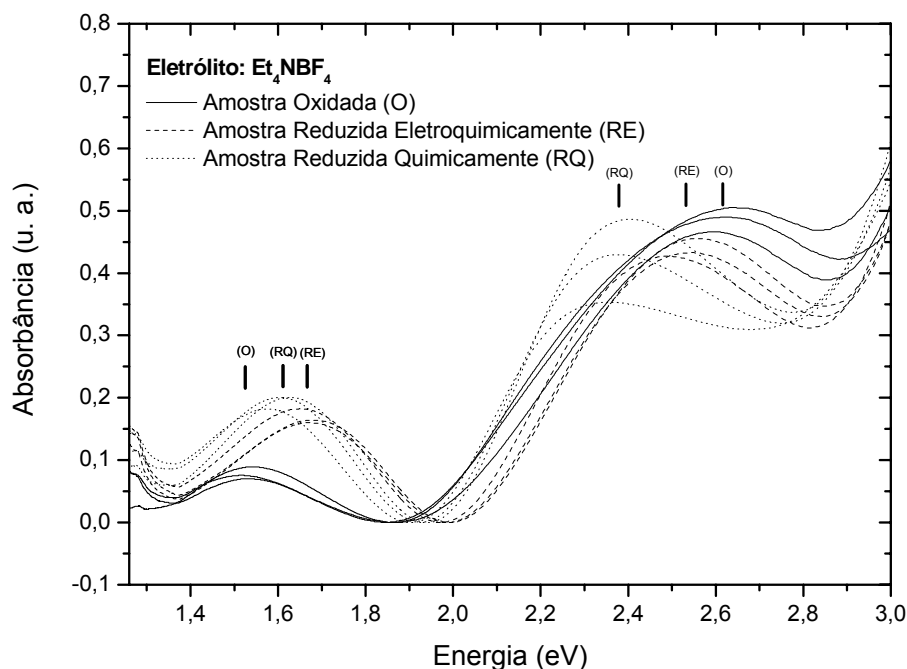


Figura 5.15 – Espectros de absorção UV-Vis das amostras sintetizadas com Et_4NBF_4 em diferentes pontos e em diferentes níveis de dopagem.

A banda de bipólaron se desloca com os diferentes níveis de dopagem. Segundo Sun et al. [5.7] a energia deste pico independe da concentração de dopantes, portanto eles deveriam estar na mesma posição em energia. O pico da transição $\pi\text{-}\pi^*$ da amostra reduzida eletroquimicamente apresenta um pequeno deslocamento para menores energias com relação ao da amostra oxidada. O pico da transição $\pi\text{-}\pi^*$ da amostra reduzida quimicamente se desloca ainda mais para menores energias em relação às demais, o que indica um “gap” menor. Ao considerarmos os resultados de Sun et al. [5.7] (figura 2.15), um menor “gap” de energia pode ocorrer devido à presença de bandas de bipólaron menores, o que é diretamente relacionado a uma menor concentração de dopantes. Uma síntese com o controle sistemático da concentração de dopantes pode nos mostrar resultados mais conclusivos com relação ao comportamento das bandas de bipólaron.

5.2.1.2 Medidas de Absorção por Refletância nas Amostras Sintetizadas com LiClO_4

Na figura 5.16 mostramos o espectro de absorção em três diferentes pontos (similar ao realizado nas amostras sintetizadas com Et_4NBF_4 mostrado na figura 5.11) para a amostra oxidada sintetizada com LiClO_4 . As medidas foram realizadas 6 meses após a síntese nas amostras preparadas com LiClO_4 . A obtenção de uma amostra reduzida eletroquimicamente homogênea de pequena espessura não foi possível com este eletrólito, pois com $0,03\text{mol.L}^{-1}$ de monômero na solução, o polímero se dissolveu completamente ao passar pelo processo de redução.

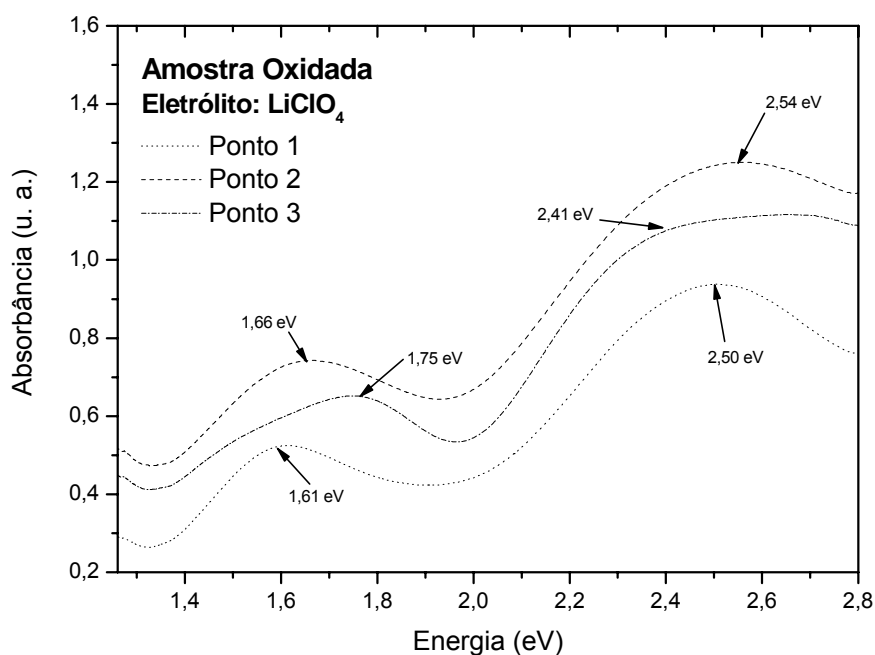


Figura 5.16 – Espectros de absorção UV-Vis da amostra oxidada sintetizada com LiClO_4 em diferentes pontos.

A posição dos picos correspondentes à transição $\pi-\pi^*$ é difícil de definir nesta amostra. A posição em energia desta transição na amostra oxidada varia entre de 2,41 e 2,54eV. O pico correspondente à banda de bipólaron apresenta valores entre 1,61 e 1,75eV para os diferentes pontos.

Na figura 5.17 mostramos os espectros de absorção em três diferentes pontos para a amostra reduzida quimicamente sintetizada com LiClO_4 .

Novamente a posição em energia dos picos correspondentes à transição π - π^* é difícil de definir na amostra. A posição em energia desta transição na amostra reduzida quimicamente varia entre 2,40 e 2,47eV e a banda de bipólaron aparece em 1,68eV para os diferentes pontos.

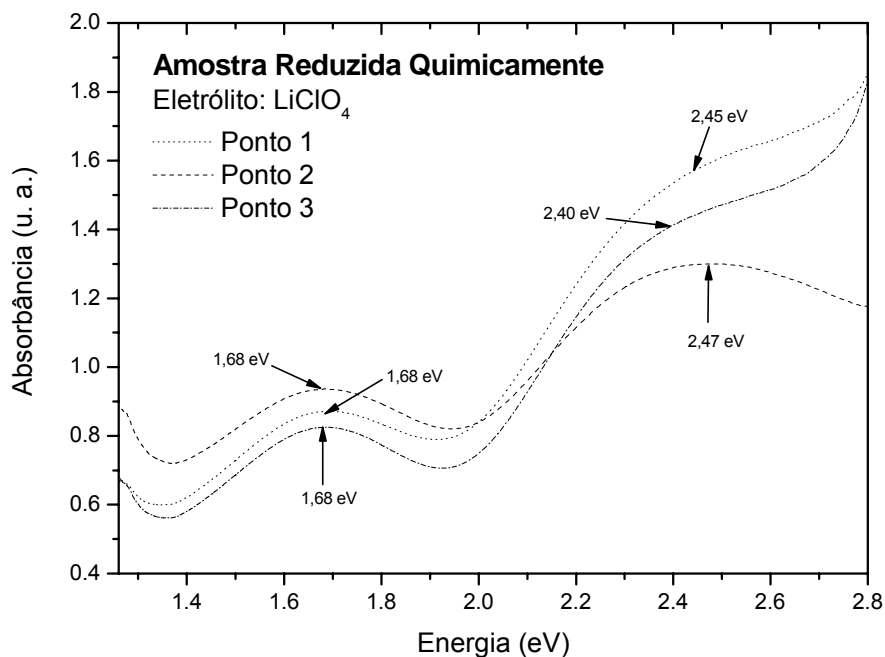


Figura 5.17 – Espectros de absorção UV-Vis da amostra reduzida quimicamente sintetizada com LiClO_4 em diferentes pontos.

Na figura 5.18 comparamos os espectros obtidos nos três diferentes pontos em cada amostra sintetizada com LiClO_4 . Os espectros são os mesmos apresentados anteriormente nas figuras 5.16 e 5.17.

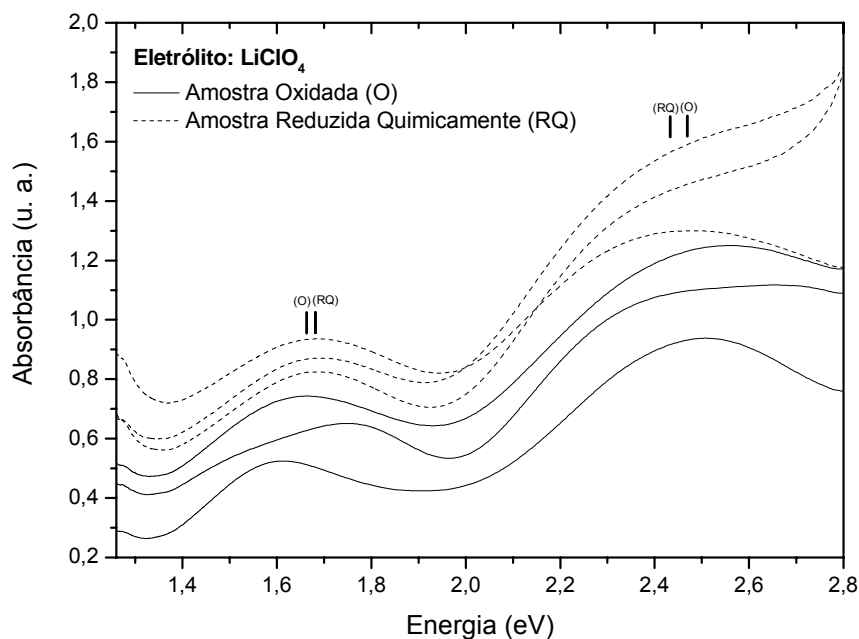


Figura 5.18 – Espectros de absorção UV-Vis das amostras sintetizadas com LiClO_4 em diferentes pontos e em diferentes níveis de dopagem.

Nos espectros das amostras preparadas com LiClO_4 verificamos que há um pequeno deslocamento na média posição da banda de bipólaron. A média da posição do pico correspondente à transição $\pi\text{-}\pi^*$ das amostras também apresenta um pequeno deslocamento, indicando que a amostra reduzida está menos dopada. As variações na forma dos picos podem ser devido à falta de homogeneidade das amostras, especialmente na amostra oxidada, dando origem a diferentes morfologias do material na mesma amostra.

A falta de homogeneidade das amostras pode ter ocorrido devido à presença de água no meio eletrolítico. Uma síntese com reagentes secos e destilados pode possivelmente nos fornecer amostras finas mais homogêneas usando o LiClO_4 como eletrólito. Um trabalho com este procedimento será desenvolvido posteriormente.

5.2.1.3 Comparação Entre as Medidas de Absorção por Refletância das Amostras Sintetizadas com Et_4NBF_4 e LiClO_4

Na figura 5.19 mostramos a comparação entre os dois eletrólitos utilizados entre amostras no mesmo estado (estado oxidado). Os espectros são os mesmos apresentados nas figuras 5.12 e 5.16.

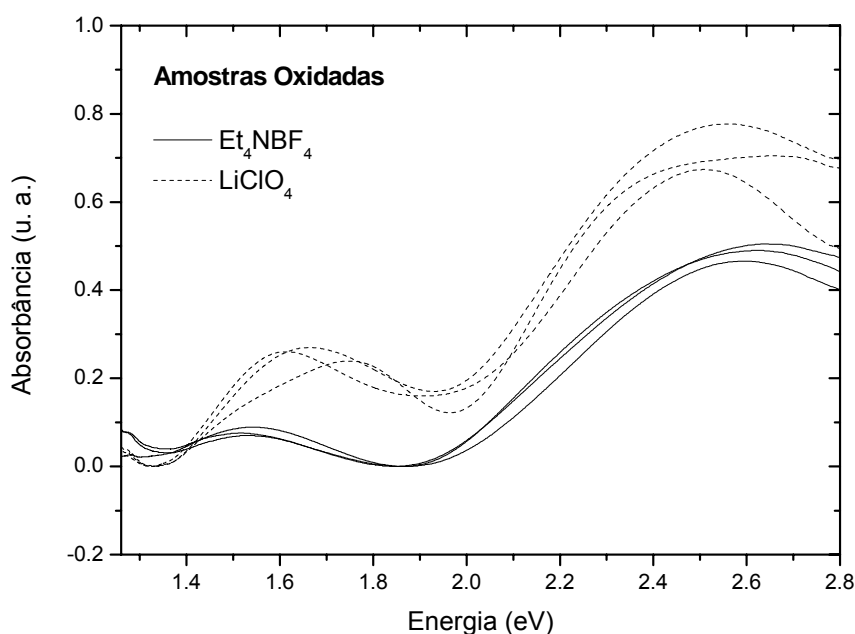


Figura 5.19 – Espectros de absorção UV-Vis em diferentes pontos, no estado oxidado com os diferentes eletrólitos.

Verificamos que a amostra sintetizada com LiClO_4 possui maior absorbância em comparação com a amostra sintetizada com Et_4NBF_4 . Com esta comparação é possível observar que as amostras sintetizadas com LiClO_4 não possuem a mesma homogeneidade dos filmes poliméricos sintetizados com Et_4NBF_4 . As amostras oxidadas apresentam um deslocamento em energia do pico correspondente à banda de bipólaron entre 1,53eV (em média) para a amostra preparada com Et_4NBF_4 e 1,67eV (em média) para a preparada com LiClO_4 . A banda da transição π - π^* variou entre 2,61eV (em média) para a amostra preparada com Et_4NBF_4 e 2,48eV (em média) para a preparada com LiClO_4 .

Na figura 5.20 mostramos a comparação dos diferentes eletrólitos com o estado reduzido quimicamente. Os espectros são os mesmos apresentados nas figuras 5.13 e 5.17.

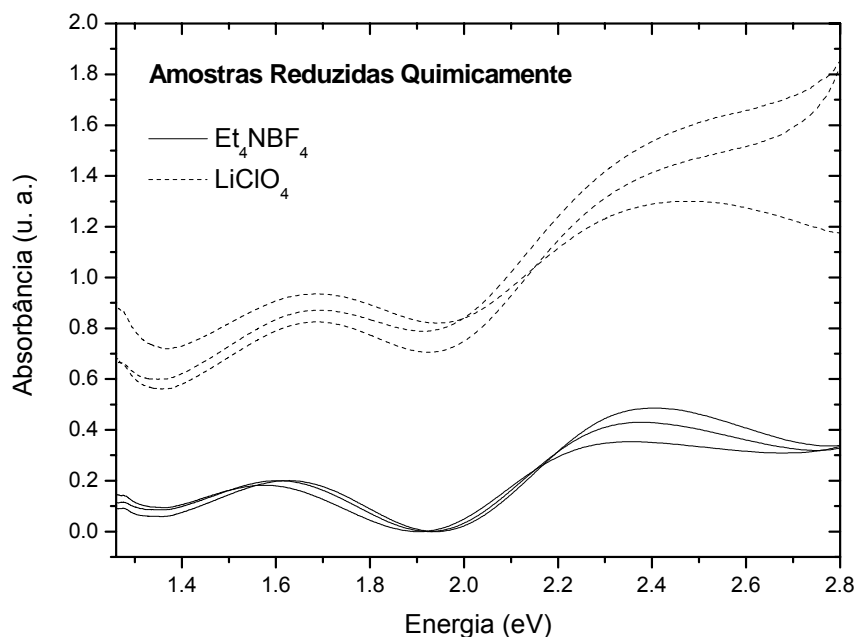


Figura 5.20 – Espectros de absorção UV-Vis em diferentes pontos, no estado reduzido quimicamente com os diferentes eletrólitos.

Verificamos que as amostras produzidas com eletrólitos diferentes e reduzidas quimicamente possuem espectros semelhantes, no entanto a amostra sintetizada com LiClO_4 absorve mais que a amostra sintetizada com Et_4NBF_4 .

Para as amostras reduzidas quimicamente verificamos um deslocamento em energia do pico correspondente à banda de bipólaron entre 1,60eV (em média) para a amostra preparada com Et_4NBF_4 e 1,68eV (em média) para a preparada com LiClO_4 . A banda da transição π - π^* variou entre 2,37eV (em média) para a amostra preparada com Et_4NBF_4 e 2,44eV (em média) para a preparada com LiClO_4 .

A não obtenção de uma amostra reduzida eletroquimicamente com LiClO_4 pode ter ocorrido devido à presença de água no meio eletrolítico. Uma síntese com reagentes secos e destilados pode possivelmente nos fornecer amostras finas mais homogêneas usando o LiClO_4 como eletrólito. Um trabalho com este procedimento será desenvolvido posteriormente.

5.2.1.4 Obtenção do “Gap” Através das Medidas de Absorção por Refletância das Amostras Sintetizadas com Et_4NBF_4 e LiClO_4

Na figura 5.21 mostramos a obtenção do “gap” de energia para a amostra oxidada preparada com Et_4NBF_4 em três diferentes pontos sobre a amostra. Obtemos o “gap” tomando o ponto médio entre a energia do topo da banda da transição π - π^* e a energia do vale entre esta banda e a banda de bipólaron. Os valores do “gap” de energia ficam em média em torno de 2,23eV.

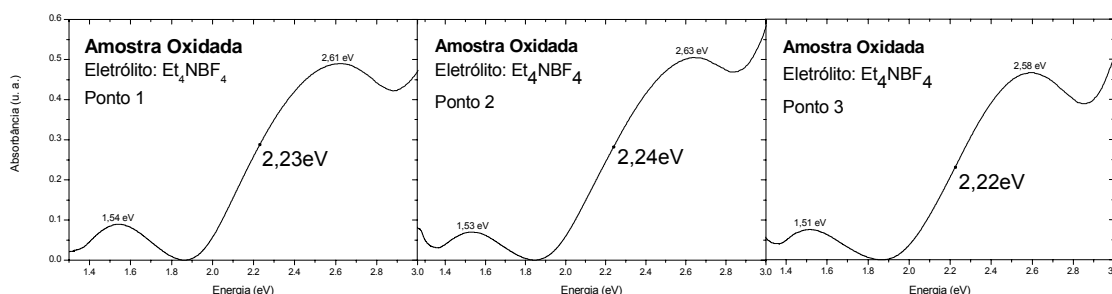


Figura 5.21 – Obtenção do “gap” a partir dos espectros de absorção UV-Vis em diferentes pontos, na amostra oxidada sintetizada com Et_4NBF_4 .

Na figura 5.22 mostramos a obtenção do “gap” de energia para a amostra reduzida eletroquimicamente preparada com Et_4NBF_4 nos três diferentes pontos. Os valores do “gap” de energia ficam em média em torno de 2,25eV.

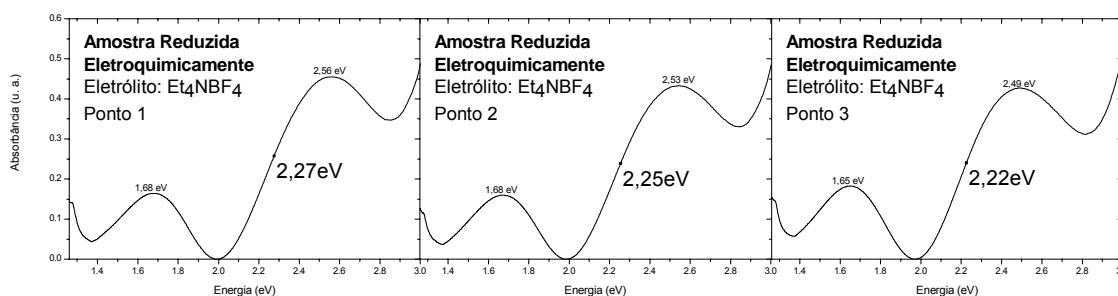


Figura 5.22 – Obtenção do “gap” a partir dos espectros de absorção UV-Vis em diferentes pontos, na amostra reduzida eletroquimicamente sintetizada com Et_4NBF_4 .

Na figura 5.23 mostramos a obtenção do “gap” de energia para a amostra reduzida quimicamente preparada com Et_4NBF_4 nos três diferentes pontos. Os valores do “gap” de energia ficam em média em torno de 2,14eV.

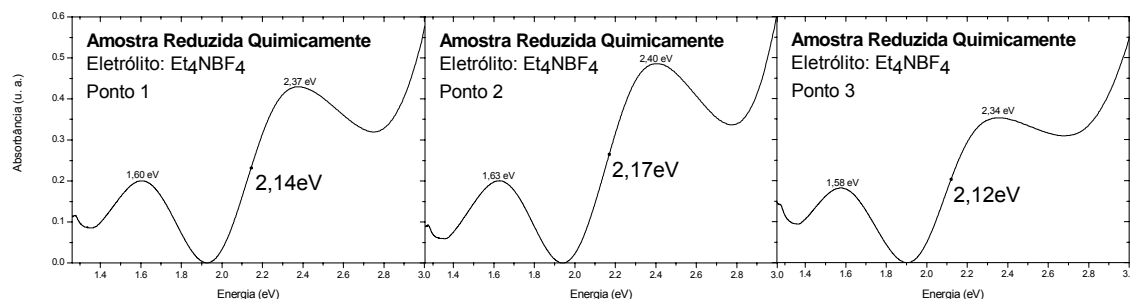


Figura 5.23 – Obtenção do “gap” a partir dos espectros de absorção UV-Vis em diferentes pontos, na amostra reduzida quimicamente sintetizada com Et_4NBF_4 .

Obtemos $E_{g(\text{RQ})} < E_{g(\text{O})} < E_{g(\text{RE})}$ nas amostras sintetizadas com Et_4NBF_4 . Dentre as três amostras sintetizadas com Et_4NBF_4 , portanto, a amostra quimicamente reduzida apresentou o menor “gap” de energia.

Na figura 5.24 mostramos a obtenção do “gap” de energia para a amostra oxidada preparada com LiClO_4 em três diferentes pontos sobre a amostra. Os valores do “gap” de energia ficam em média em torno de 2,20eV.

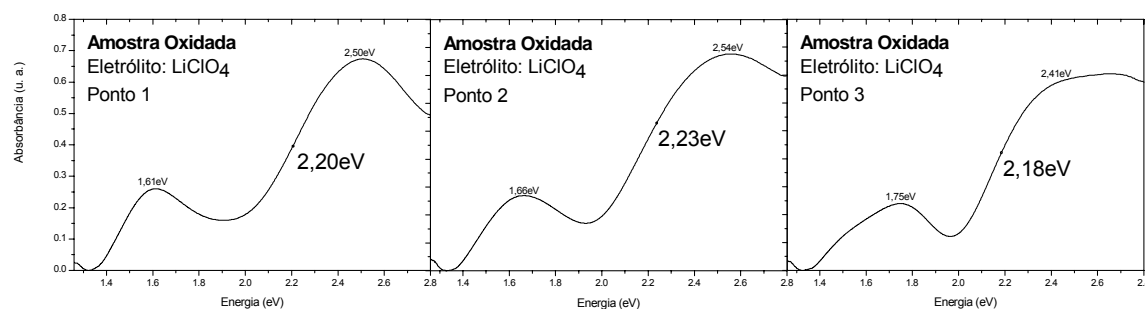


Figura 5.24 – Obtenção do “gap” a partir dos espectros de absorção UV-Vis em diferentes pontos, na amostra oxidada sintetizada com LiClO_4 .

Na figura 5.25 mostramos a obtenção do “gap” de energia para a amostra reduzida quimicamente preparada com LiClO_4 nos três diferentes pontos. Os valores do “gap” de energia ficam em média em torno de 2,18eV.

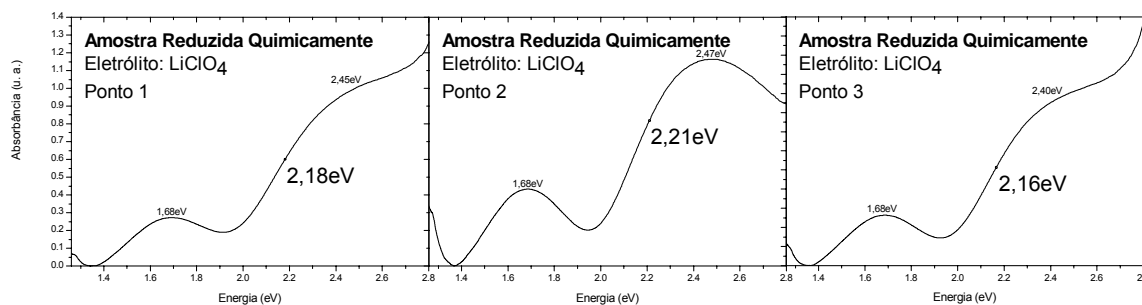


Figura 5.25 – Obtenção do “gap” a partir dos espectros de absorção UV-Vis em diferentes pontos, na amostra reduzida quimicamente sintetizada com LiClO_4 .

Obtemos $E_{g(\text{RQ})} < E_{g(\text{O})}$ nas amostras sintetizadas com LiClO_4 .

Ambas as amostras reduzidas quimicamente apresentaram menor “gap” de energia quando comparadas às outras amostras sintetizadas com mesmo eletrólito.

Obtemos também que $E_{g(\text{RQ})(\text{Et}_4\text{NBF}_4)} < E_{g(\text{RQ})(\text{LiClO}_4)}$. A diferença entre os “gaps” das amostras reduzidas quimicamente é de 40meV em média. Dentre todas as amostras analisadas, a amostra sintetizada com Et_4NBF_4 reduzida quimicamente foi a que apresentou menor “gap” de energia (em torno de 2,14eV).

Obtemos também que $E_{g(\text{O})(\text{LiClO}_4)} < E_{g(\text{O})(\text{Et}_4\text{NBF}_4)} < E_{g(\text{RE})(\text{Et}_4\text{NBF}_4)}$. A diferença entre os “gaps” das amostras oxidadas é de 30meV em média. A amostra sintetizada com Et_4NBF_4 reduzida eletroquimicamente foi a que apresentou maior “gap” de energia (em torno de 2,25eV).

Estes resultados indicam que as amostras reduzidas quimicamente possuem bandas de bipólaron menores e menor concentração de dopantes. Indicam também que a amostra reduzida eletroquimicamente possui bandas de bipólaron maiores e maior concentração de dopantes. Isto concorda com nossos resultados de FTIR.

A diferença de 40 ou 30 meV no valor do “gap” de energia entre os mesmos estados de dopagem de amostras sintetizadas com diferentes eletrólitos pode ocorrer devido à falta de homogeneidade das amostras sintetizadas com LiClO_4 .

Uma síntese onde os reagentes são secos e destilados poderia nos fornecer amostras finas reduzidas eletroquimicamente usando o LiClO_4 como eletrólito. A síntese mais sistemática e controlada de todas as amostras pode nos fornecer dados mais conclusivos com relação ao “gap” de energia de amostras que passam pelos métodos de redução que utilizamos neste trabalho.

5.2.2 Fotoluminescência (PL)

As amostras utilizadas para a obtenção dos espectros de fotoluminescência são as mesmas utilizadas nas medidas de absorção por refletância. Quando comparamos os espectros das amostras mais espessas e mais finas, as amostras finas e de textura homogênea mostram um sinal mais intenso e com menos ruído. As amostras sintetizadas com LiClO_4 são pouco homogêneas, levando a espectros de PL pouco intensos e com muito ruído e não foram utilizadas na discussão.

5.2.2.1 – Medidas de PL Obtidas em Diferentes Pontos na Amostra

Na figura 5.26 mostramos os espectros de PL das amostras oxidada, reduzida eletroquimicamente e reduzida quimicamente sintetizadas com Et_4NBF_4 . As medidas de PL foram realizadas 9 meses após a síntese. Os espectros foram obtidos excitando a amostra em 458nm, à temperatura ambiente, com potência de excitação de 10 mW. As medidas foram obtidas nos três pontos das amostras, correspondentes aos pontos das medidas de absorção, representados na figura 5.11.

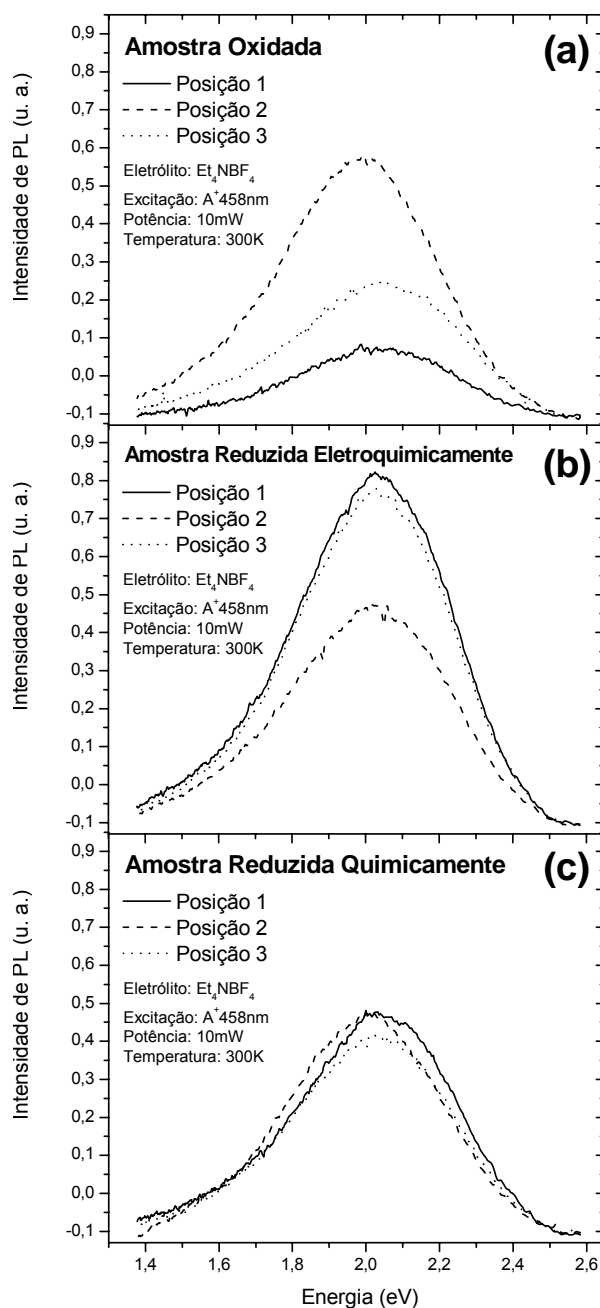


Figura 5.26 – Espectros de PL a 300K obtidos em diferentes pontos das amostras (a) oxidada, (b) reduzida eletroquimicamente e (c) reduzida quimicamente, sintetizadas com Et_4NBF_4 .

Ao realizarmos medidas em diferentes pontos, verificamos que há variação da posição do pico e da intensidade de PL na mesma amostra, o que evidencia diferentes morfologias do material. Dentre as três amostras, notamos que em média o sinal de PL é mais intenso na amostra reduzida eletroquimicamente e menos intenso na reduzida quimicamente. Verificamos que todos os espectros apresentam uma grande largura de linha à meia altura o

que evidencia uma grande variação de número de conjugação das moléculas que compõem o material [5.9, 5.10, 5.11].

Therézio [5.11] aponta que os espectros de fotoluminescência do P3OT encontrados na literatura [5.12, 5.13] geralmente mostram o pico de PL centrado em 640nm (1,94eV), no entanto um pico menos intenso em 575nm (2,16eV) também é observado, mas não é explicado [5.12]. Fazendo medidas de PL em amostras de P3OT sintetizado por eletroquímica, Therézio [5.11] obtém espectros com maior largura de linha quando comparados aos encontrados na literatura [5.12, 5.13] e propõe o ajuste da forma de linha considerando dois mecanismos de recombinação diferentes. O autor sugere o ajuste do espectro através de duas gaussianas e obtém um bom ajuste [5.11]. As gaussianas obtidas ficaram centradas em torno de 1,94eV e em 2,16eV em média, apresentando valores próximos aos dos picos de PL encontrados na literatura [5.12, 5.13].

Na figura 5.27 mostramos a deconvolução dos espectros da amostra oxidada sintetizada com Et_4NBF_4 em três pontos diferentes apresentados na figura 5.26a. Os espectros estão normalizados para melhor comparação. Obteve-se um bom ajuste considerando dois diferentes mecanismos de recombinação ajustados por gaussianas. De acordo com Therézio [5.11], a emissão de cadeias exclusivamente benzênicas apresenta estruturas mais estáveis e cadeias poliméricas mais longas [5.12] e pode ser atribuída à contribuição da primeira gaussiana (gaussiana centrada em menor energia) para o ajuste [5.11, 5.12]. A emissão de cadeias mistas formadas por estruturas quinônicas e benzênicas (ver figura 3.13) pode estar relacionada à contribuição da segunda gaussiana (gaussiana centrada em maior energia). Esta última atribuição é baseada no fato das cadeias quinônicas serem menos estáveis, daí emitirem em maiores energias. Além disso, estas estruturas são estabilizadas pela presença do íon dopante (BF_4^-) e a dopagem também faz com que o “gap” de energia da estrutura seja maior [5.7, 5.14]. A emissão das cadeias benzênicas e mistas é sustentada também pela verificação destas estruturas nas medidas de EPR e FTIR.

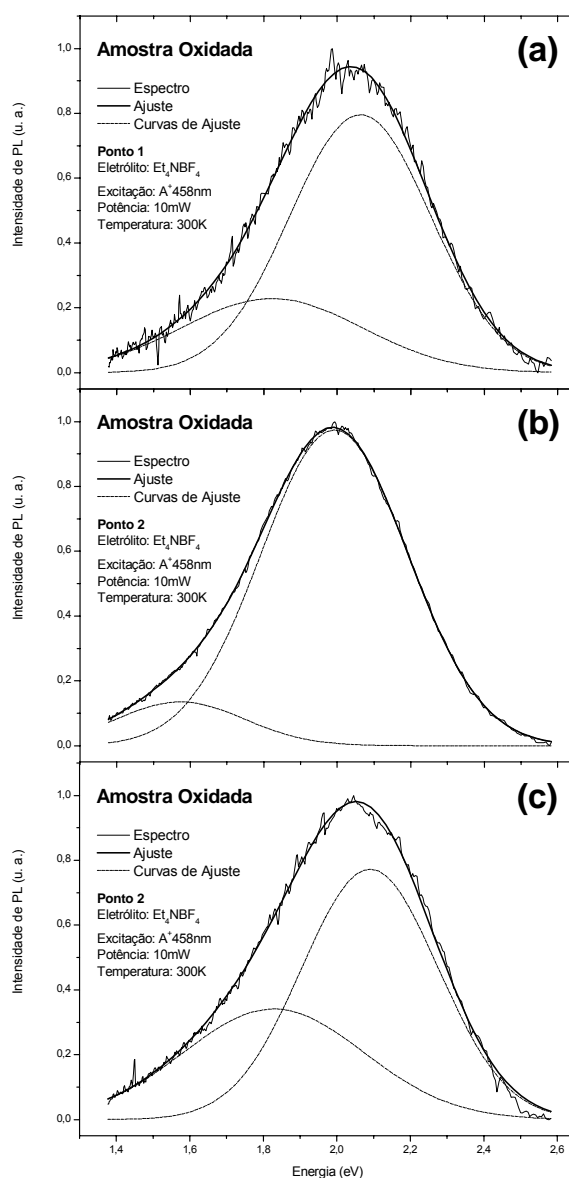


Figura 5.27 – Espectros normalizados de PL a 300K da amostra oxidada sintetizada com Et_4NBF_4 com deconvolução em duas gaussianas, (a) medida obtida no ponto 1, (b) medida obtida no ponto 2, (c) medida obtida no ponto 3.

Na figura 5.28 mostramos a deconvolução dos espectros normalizados da amostra reduzida eletroquimicamente sintetizada com Et_4NBF_4 em três pontos diferentes apresentados na figura 5.26b.

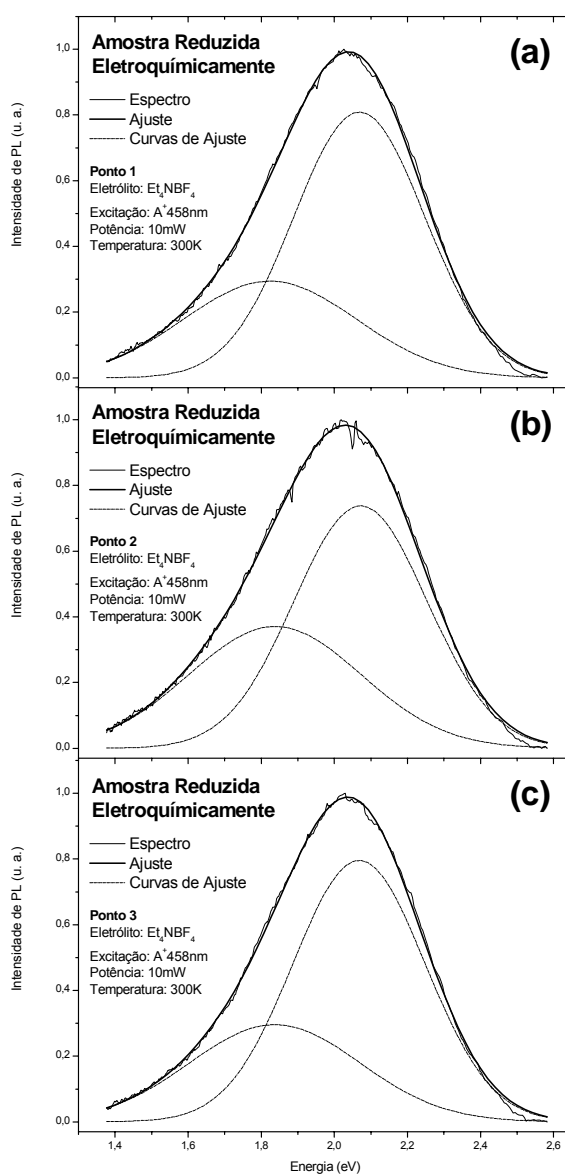


Figura 5.28 – Espectros normalizados de PL a 300K da amostra reduzida eletroquimicamente sintetizada com Et_4NBF_4 com deconvolução em duas gaussianas, (a) medida obtida no ponto 1, (b) medida obtida no ponto 2, (c) medida obtida no ponto 3.

Na figura 5.29 mostramos a deconvolução dos espectros normalizados da amostra reduzida quimicamente sintetizada com Et_4NBF_4 em três pontos diferentes apresentados na figura 5.26c.

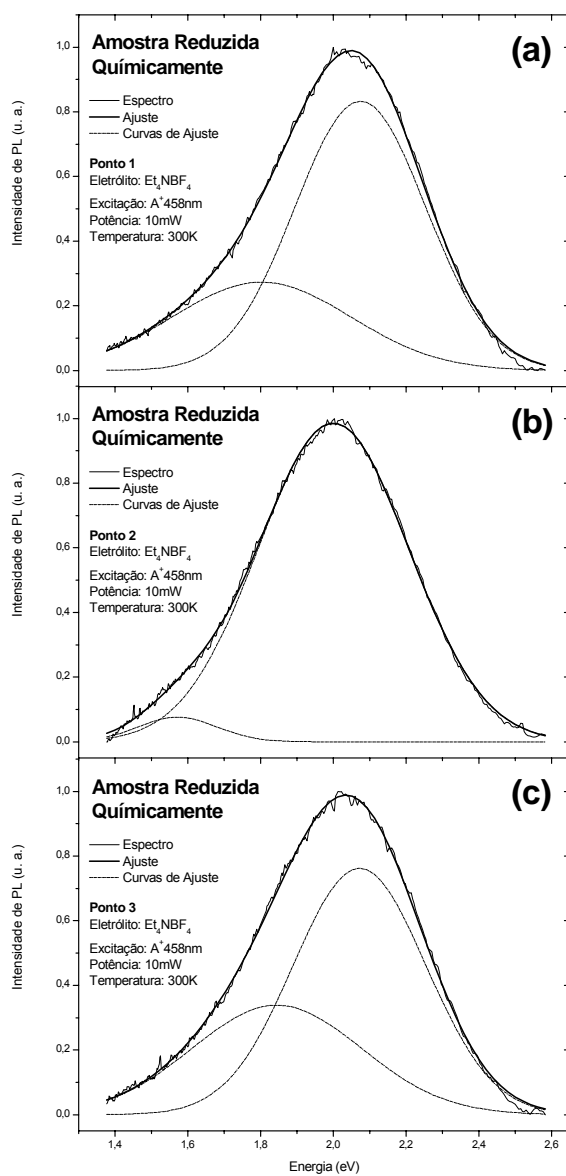


Figura 5.29 – Espectros normalizados de PL a 300K da amostra reduzida quimicamente sintetizada com Et_4NBF_4 com deconvolução em duas gaussianas, (a) medida obtida no ponto 1, (b) medida obtida no ponto 2, (c) medida obtida no ponto 3.

Na figura 5.30 mostramos as variações em energia dos picos das gaussianas de ajuste e dos picos principais em diferentes pontos.

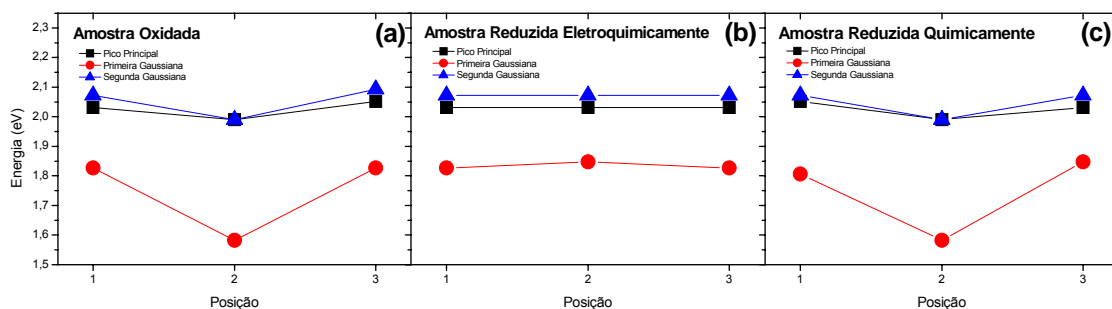


Figura 5.30 – Variação da energia dos picos das gaussianas de ajuste e do pico principal (ajuste) com a posição na amostra, (a) amostra oxidada, (b) amostra reduzida eletroquimicamente, (c) amostra reduzida quimicamente.

As gaussianas associadas às emissões das cadeias benzênicas estão centradas em 1,83, 1,58 e 1,83eV na amostra oxidada, em 1,83, 1,85 e 1,83eV na amostra reduzida eletroquimicamente, e em 1,81, 1,58 e 1,85eV na amostra reduzida quimicamente. As gaussianas associadas às emissões das cadeias mistas estão localizadas em 2,07, 1,99 e 2,09eV na amostra oxidada, em 2,07eV nas três posições na amostra reduzida eletroquimicamente, e em 2,07, 1,99 e 2,07eV na amostra reduzida quimicamente.

Bin et al. [5.14] usam a técnica de PL “in situ” para estudar o comportamento da emissão do P3MT com diferentes níveis de dopagem. Os autores mostram um desvio dos espectros de PL para maiores energias de, 1,88eV à 2,17eV, à medida que o nível de dopagem aumenta (ver figura 3.18). Além disso, o espectro fica menos intenso e mais largo com o aumento da dopagem. Observando este comportamento, verificamos que as posições em energia dos ajustes dos espectros de PL variam no máximo 0,04eV na amostra oxidada e 0,06eV na amostra reduzida quimicamente entre os três pontos, o que pode indicar diferentes níveis de dopagem em diferentes pontos na mesma amostra. Na figura 5.31 mostramos as variações da intensidade integrada das gaussianas de ajustes e dos picos principais em diferentes pontos.

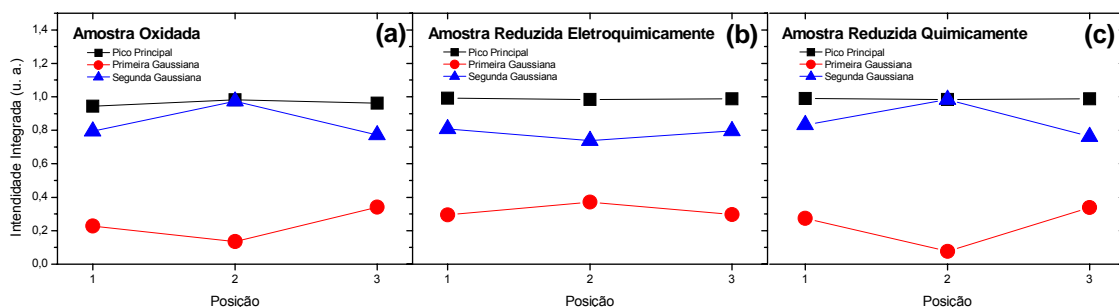


Figura 5.31 – Variação da intensidade integrada das gaussianas de ajuste e do pico principal (ajuste) com a posição na amostra, (a) amostra oxidada, (b) amostra reduzida eletroquimicamente, (c) amostra reduzida quimicamente.

As intensidades das gaussianas associadas às emissões das cadeias mistas no ponto 2 (borda externa) da amostra oxidada e da amostra reduzida quimicamente praticamente se igualam à intensidade dos picos principais. No ponto 2, nestas duas amostras, também verificamos que os picos das gaussianas associadas às emissões das cadeias benzênicas possuem menores intensidades. Isto pode indicar que nesta região há um menor número de estruturas exclusivamente benzênicas, predominando a existência de estruturas mistas (dopadas). Na figura 5.32 mostramos as variações da largura de linha a meia altura (FWHM) das gaussianas de ajuste e do pico principal nos diferentes pontos.

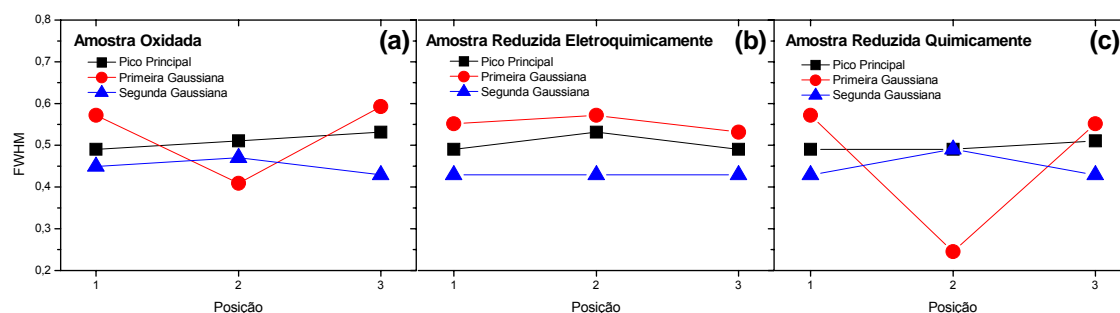


Figura 5.32 – Variação da largura de linha à meia altura (FWHM) das gaussianas de ajuste e do pico principal (ajuste) com a posição na amostra, (a) amostra oxidada, (b) amostra reduzida eletroquimicamente, (c) amostra reduzida quimicamente.

As larguras de linha à meia altura dos ajustes (picos principais) variam muito pouco de um ponto a outro em todas as amostras. Novamente as gaussianas associadas às emissões das cadeias benzênicas no ponto 2, nas amostras oxidada e reduzida quimicamente, se destacam com larguras de linha bem menores que nas outras posições. Ao

mesmo tempo estas gaussianas se deslocam para menores energias e ficam mais estreitas, indicando menor variação de comprimentos de conjugação neste ponto e evidenciando a possibilidade desta região possuir mais cadeias exclusivamente benzênicas.

5.2.2.2 Medidas de PL com Variação da Potência de Excitação

Na figura 5.33 mostramos os espectros de PL a 300K obtidos com variação de potência de excitação nas amostras oxidada, reduzida eletroquimicamente e reduzida quimicamente de P3MT. As medidas de PL foram obtidas 9 meses após a síntese. Os espectros foram obtidos com excitação em 458nm, à temperatura ambiente, com potência de excitação variando de 5 a 25mW.

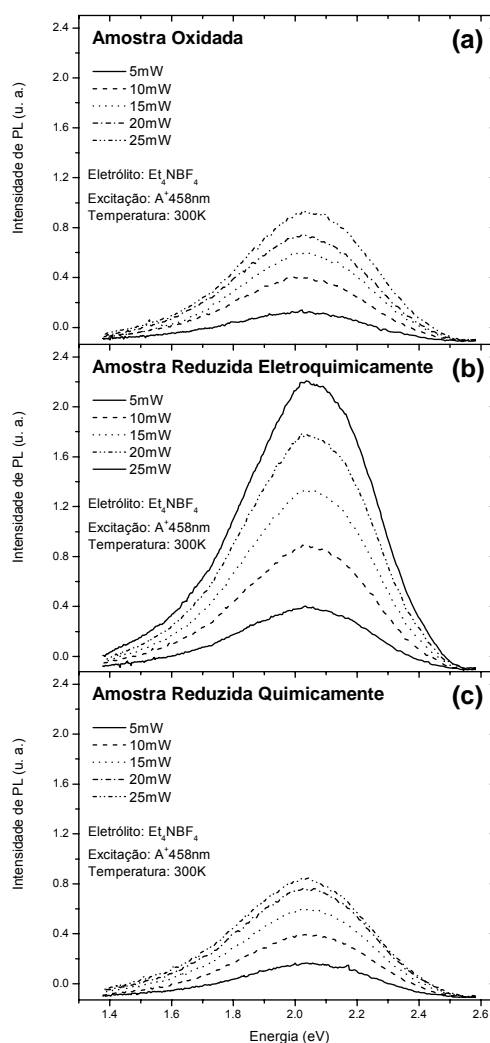


Figura 5.33 – Espectros de PL com variação de potência de excitação num intervalo de 5 a 25mW das amostras (a) oxidada, (b) reduzida eletroquimicamente e (c) reduzida quimicamente, sintetizadas com Et_4NBF_4 .

Observamos que o pico não sofre deslocamento e que a intensidade do sinal de PL aumenta com o acréscimo da potência de excitação. Na figura 5.34 mostramos o comportamento da intensidade integrada de PL com relação à potência de excitação.

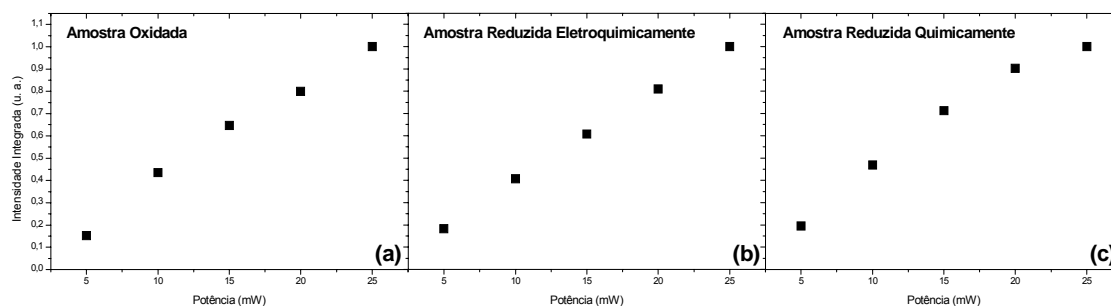


Figura 5.34 – Variação da intensidade integrada de PL, normalizada, do espectro com a variação da potência de excitação na (a) amostra oxidada, (b) amostra reduzida eletroquimicamente, (c) amostra reduzida quimicamente.

Verificamos que a intensidade integrada da amostra oxidada e da reduzida eletroquimicamente apresenta um comportamento próximo ao linear em todo o intervalo de potência de excitação utilizado. Já a amostra reduzida quimicamente apresenta sinais de saturação a partir de 20mW de potência.

Nos semicondutores inorgânicos a intensidade integrada de PL varia com a potência de excitação de acordo com a relação [5.15]:

$$I \propto P^k \quad (5.1)$$

Onde I é a intensidade integrada de PL e P é a potência de excitação. Assim, em um gráfico do tipo $\log I \times \log P$, k representa a inclinação da reta que ajusta os pontos experimentais. Valores de $k < 1$ (comportamento sublinear) representam transições envolvendo impurezas e valores no intervalo $1 < k < 2$ (comportamento superlinear) são obtidos quando se trata de transições envolvendo éxcitons [5.15]. Na figura 5.35 mostramos os gráficos da intensidade integrada em função da potência de excitação em escala logarítmica para os espectros das amostras oxidada, reduzida eletroquimicamente e reduzida quimicamente.

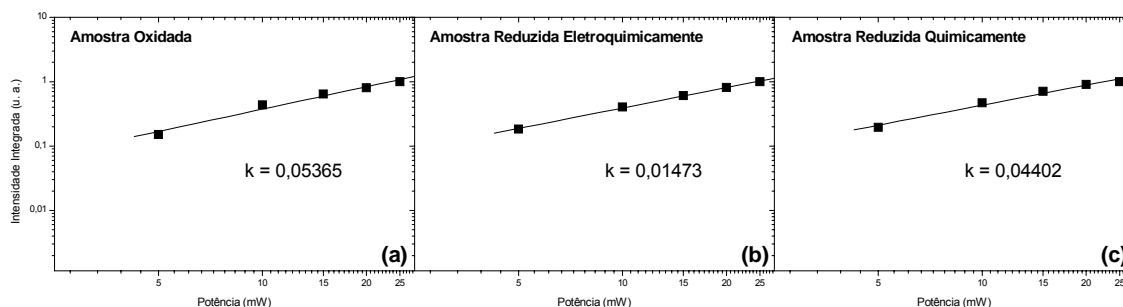


Figura 5.35 – Variação da intensidade integrada de PL do espectro com a variação da potência de excitação em escala logarítmica na (a) amostra oxidada, (b) amostra reduzida eletroquimicamente, (c) amostra reduzida quimicamente.

Encontramos valores de k menores que 1 para as três amostras, o que parece indicar que as transições estariam sendo geradas por impurezas (entre elas dopantes). Esta correlação, entretanto, pode não ser muito adequada devido às diferentes características dos materiais orgânicos em comparação aos inorgânicos.

Ohmori et al. [5.16] apresentam o comportamento da emissão de eletroluminescência com o aumento da corrente e da voltagem aplicada em P3ATs. Foi observado um comportamento anômalo em relação ao comportamento dos semicondutores inorgânicos, pois a intensidade aumentou em vez de saturar. Em nossos resultados, a amostra reduzida quimicamente parece apresentar saturação a partir de uma certa potência de excitação (~ 20 mW). É possível que as outras amostras também apresentem saturação, entretanto, a um valor mais alto de potência.

Nas figuras de 5.36 a 5.38 mostramos a deconvolução dos espectros de PL com variação da potência de excitação, considerando dois canais de contribuição. Os espectros são os mesmos apresentados na figura 5.33, porém estão normalizados. Na figura 5.36 mostramos a deconvolução dos espectros normalizados da amostra oxidada sintetizada com Et_4NBF_4 apresentados na figura 5.33a.

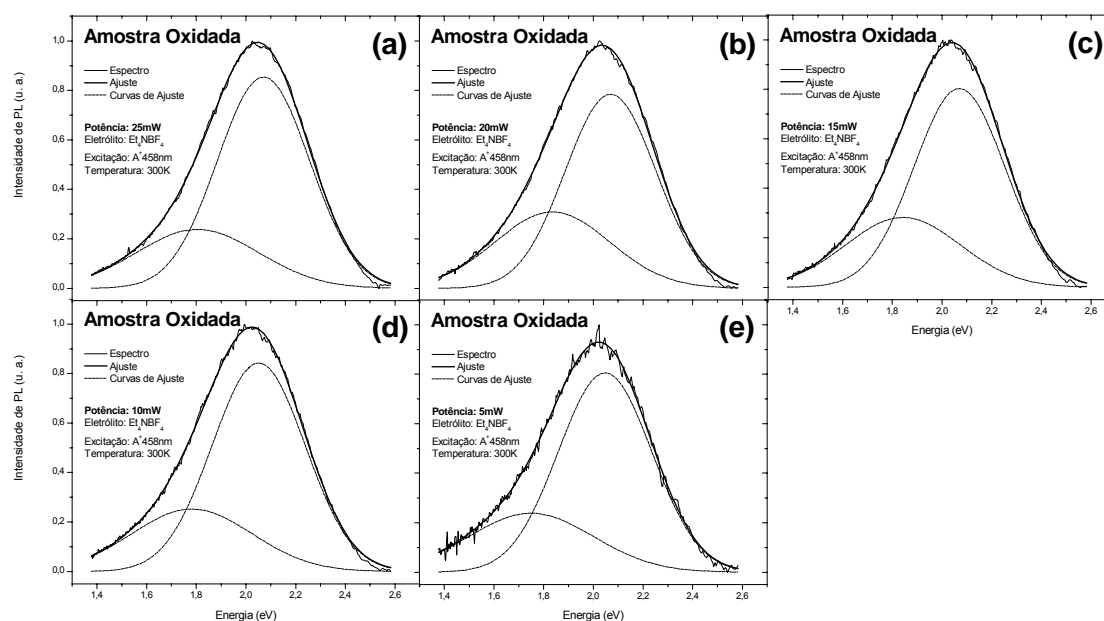


Figura 5.36 – Espectros normalizados de PL com variação da potência de excitação sobre a amostra oxidada sintetizada com Et_4NBF_4 com deconvolução em duas gaussianas, (a) com potência de excitação 25 mW, (b) com potência de excitação 20 mW, (c) com potência de excitação 15 mW, (d) com potência de excitação 10 mW, (e) com potência de excitação 5 mW.

Na figura 5.37 mostramos a deconvolução dos espectros normalizados da amostra reduzida eletroquimicamente sintetizada com Et_4NBF_4 apresentados na figura 5.33b.

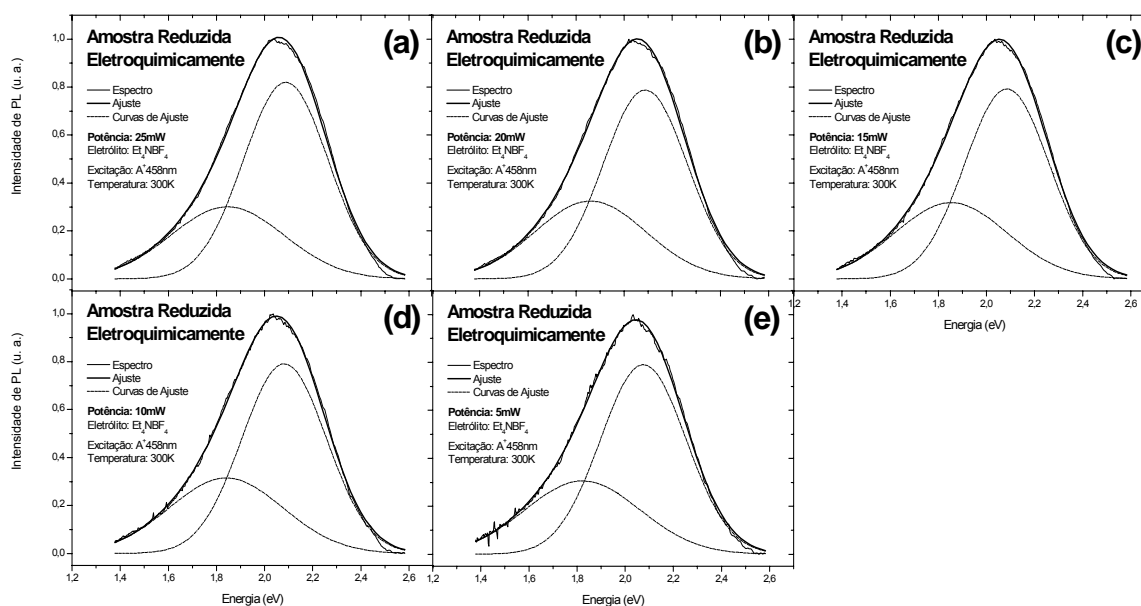


Figura 5.37 – Espectros normalizados de PL com variação da potência de excitação sobre a amostra reduzida eletroquimicamente sintetizada com Et_4NBF_4 com deconvolução em duas gaussianas, (a) com potência de excitação 25 mW, (b) com potência de excitação 20 mW, (c) com potência de excitação 15 mW, (d) com potência de excitação 10 mW, (e) com potência de excitação 5 mW.

Na figura 5.38 mostramos a deconvolução dos espectros normalizados da amostra reduzida quimicamente sintetizada com Et_4NBF_4 apresentados na figura 5.33c.

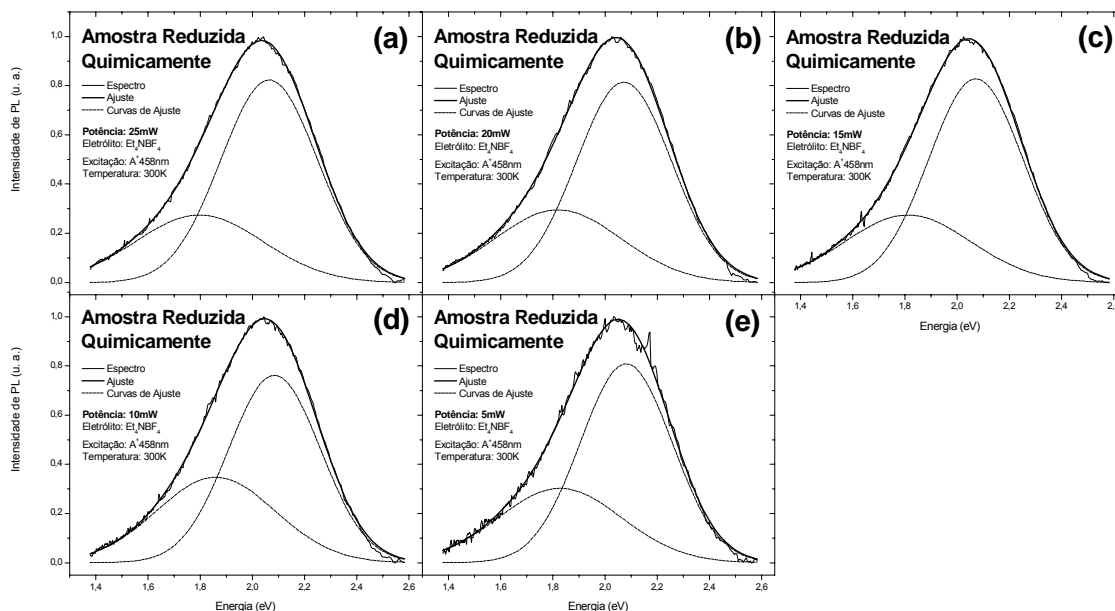


Figura 5.38 – Espectros normalizados de PL com variação da potência de excitação sobre a amostra reduzida quimicamente sintetizada com Et_4NBF_4 com deconvolução em duas gaussianas, (a) com potência de excitação 25 mW, (b) com potência de excitação 20 mW, (c) com potência de excitação 15 mW, (d) com potência de excitação 10 mW, (e) com potência de excitação 5 mW.

Na figura 5.39 mostramos as variações em energia dos picos das gaussianas de ajuste e dos picos principais em função da variação da potência de excitação.

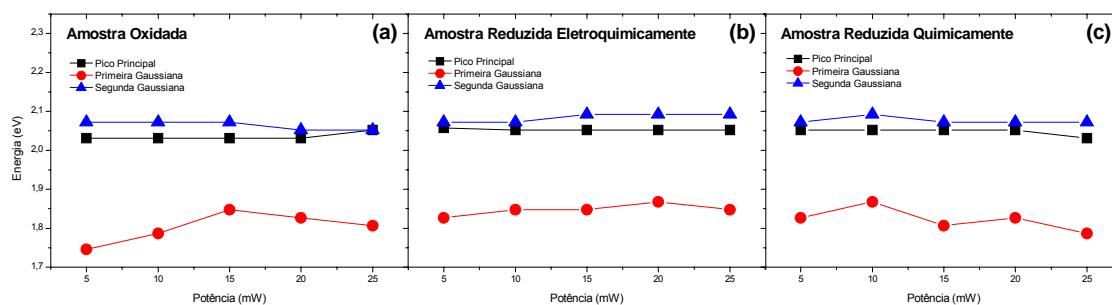


Figura 5.39 – Variação da energia dos picos das gaussianas de ajuste e do pico principal (ajuste) com a variação da potência na (a) amostra oxidada, (b) amostra reduzida eletroquimicamente, (c) amostra reduzida quimicamente.

As gaussianas associadas às emissões das cadeias benzênicas estão centradas em média em 1,80eV na amostra oxidada, em 1,85eV na amostra reduzida

eletroquimicamente, e em 1,82eV na amostra reduzida quimicamente. As gaussianas associadas à emissão das cadeias mistas estão localizadas em média em 2,06eV na amostra oxidada, em 2,08eV na amostra reduzida eletroquimicamente, e em 2,08eV na amostra reduzida quimicamente. As posições em energia das gaussianas das cadeias mistas são muito próximas às dos picos principais e praticamente as mesmas em 20 e 25mW na amostra oxidada, em 5 e 10mW na amostra reduzida eletroquimicamente e em 5 e 15mW na amostra reduzida quimicamente. Na figura 5.40 mostramos as variações da intensidade integrada das gaussianas de ajuste e dos picos principais em função da variação da potência de excitação.

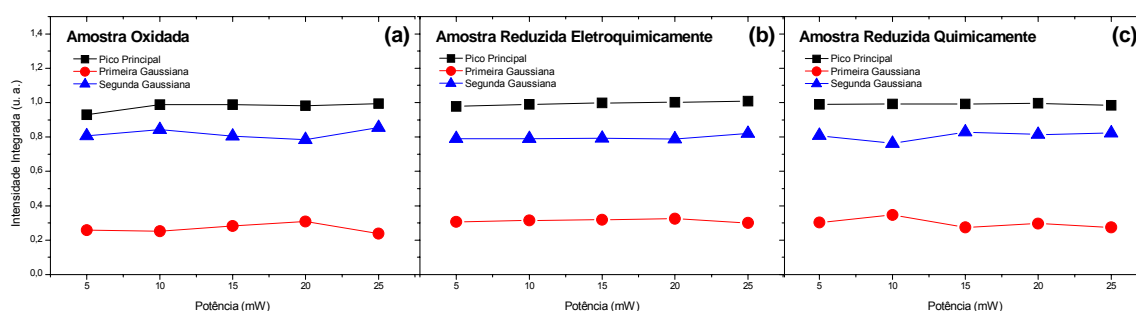


Figura 5.40 – Variação da intensidade integrada das gaussianas de ajuste e do pico principal (ajuste) com a variação da potência na (a) amostra oxidada, (b) amostra reduzida eletroquimicamente, (c) amostra reduzida quimicamente.

A intensidade das duas gaussianas varia muito pouco com a potência de excitação e esta variação aparenta ser devido a fatores de ajuste. Na figura 5.41 mostramos as variações da largura de linha a meia altura (FWHM) das gaussianas de ajuste e dos picos principais em função da variação da potência de excitação.

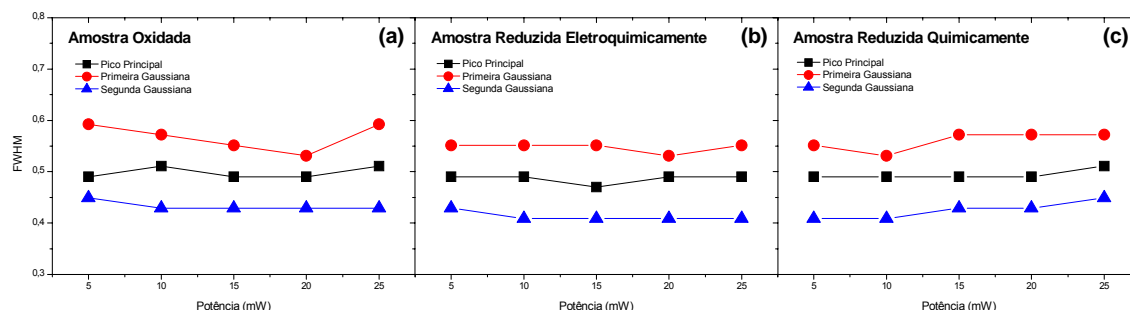


Figura 5.41 – Variação da largura de linha à meia altura (FWHM) das gaussianas de ajuste e do pico principal (ajuste) com a variação da potência na (a) amostra oxidada, (b) amostra reduzida eletroquimicamente, (c) amostra reduzida quimicamente.

Podemos verificar que apenas a gaussiana associada à emissão das cadeias benzênicas apresenta variações da largura de linha. A proximidade das posições em energia dos picos principais e das gaussianas associadas às emissões das cadeias mistas indica que a contribuição das cadeias benzênicas interfere pouco na intensidade do sinal, não contribuindo muito para a posição do espectro.

A posição em energia, intensidade e FWHM nas três amostras oscilaram muito pouco com a variação da potência.

5.2.2.3 Medidas de PL com Variação da Temperatura

Na figura 5.42 apresentamos os espectros de PL com variação de temperatura das amostras oxidada, reduzida eletroquimicamente e reduzida quimicamente sintetizadas com Et_4NBF_4 . A amostra a ser medida foi posicionada com o lado do polímero sobre o dedo frio para que o polímero fosse esfriado com maior eficiência. Assim a emissão é obtida após atravessar o filme de FTO e o vidro. Devido a isto, os espectros apresentam maior largura de linha com relação aos espectros obtidos nas medidas anteriores. As medidas de PL foram realizadas 9 meses após a síntese. Os espectros foram obtidos com excitação em 458nm, sob potência de 15mW, e com variação de temperatura de 75 à 300K.

Yoshino et al. [5.17] obtêm espectros de PL com variação de temperatura de 30 a 210°C para P3ATs com o comprimento da cadeia alquílica (n) igual a 6, 10, 12 e 22 e observam que a intensidade de PL aumenta até a temperatura de fusão do polímero (que varia de ~100°C para n=22 a ~200°C para n=6) e decai com o polímero no estado líquido. Eles afirmam que o mesmo comportamento é observado para P3ATs com comprimento da cadeia alquílica maior que 4. Nosso aparato experimental permite que trabalhem apenas com temperaturas abaixo de 300K e observamos diferentes comportamentos com a temperatura.

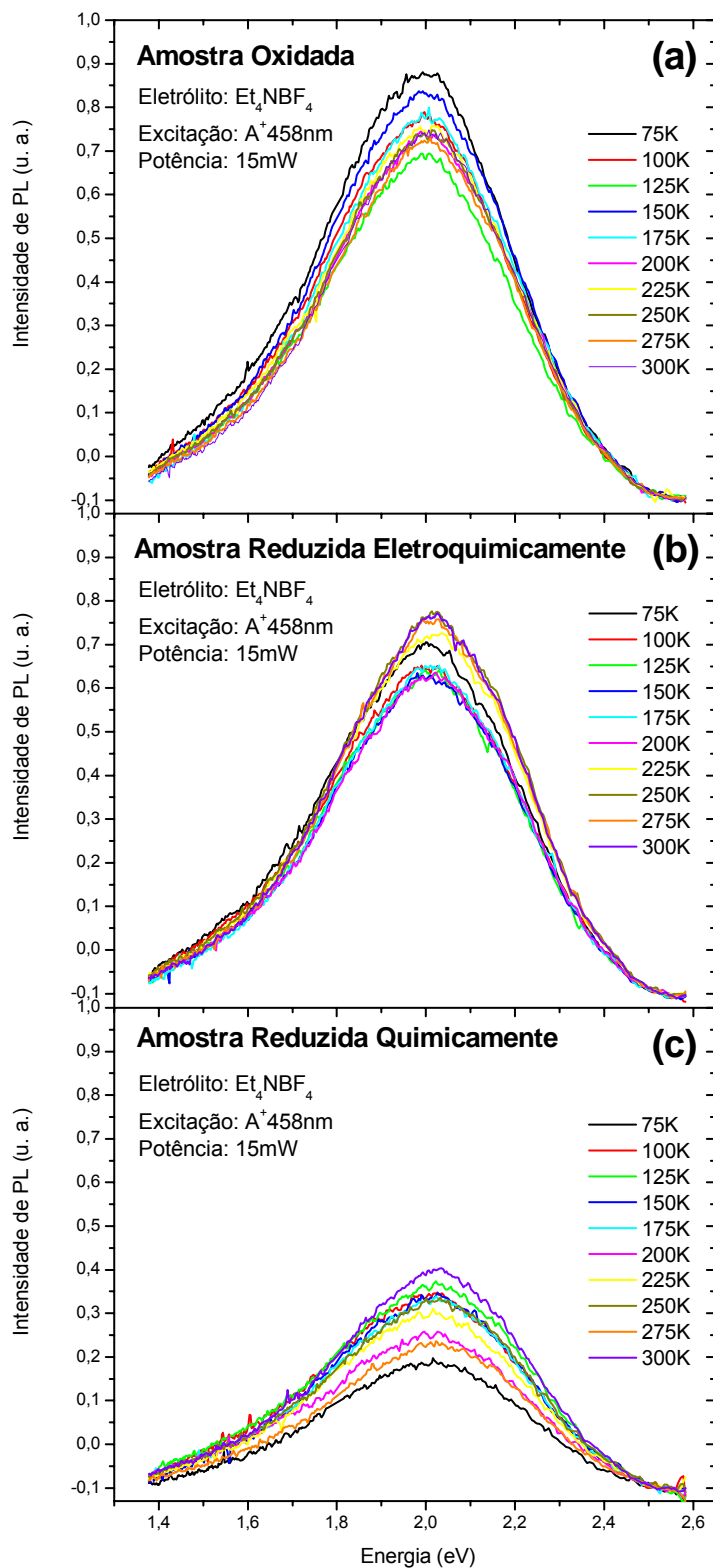


Figura 5.42 – Espectros de PL com variação de temperatura num intervalo de 25K a 300K das amostras (a) oxidada, (b) reduzida eletroquimicamente e (c) reduzida quimicamente, sintetizadas com Et_4NBF_4 .

Na figura 5.43 mostramos o comportamento da intensidade integrada de PL normalizada com a variação de temperatura de 75K a 300K. Nas amostras reduzidas, a intensidade integrada de PL em média aumenta com a temperatura, entretanto a amostra reduzida quimicamente apresenta uma grande oscilação. Na amostra oxidada, a intensidade integrada de PL em média diminui com a temperatura.

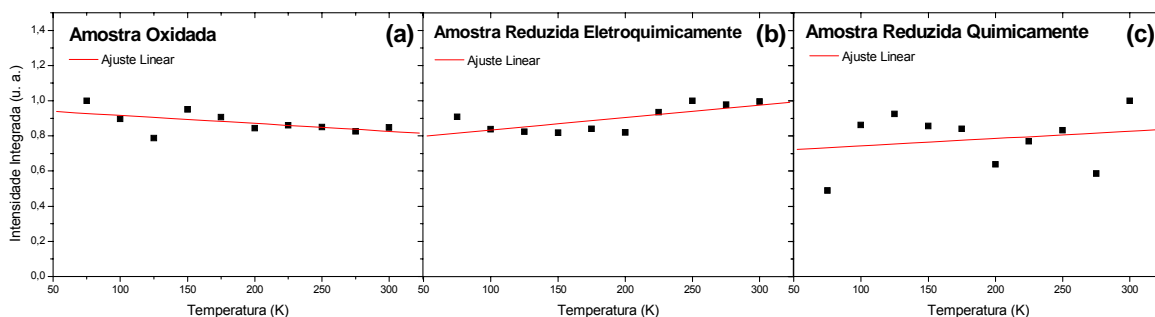


Figura 5.43 – Variação da intensidade integrada de PL, normalizada, do espectro com a variação da temperatura na (a) amostra oxidada, (b) amostra reduzida eletroquimicamente, (c) amostra reduzida quimicamente, com ajuste linear dos pontos.

Nas figuras de 5.44 a 5.46 mostramos a deconvolução dos espectros de PL com variação de temperatura, considerando dois canais de contribuição. Os espectros são os mesmos apresentados na figura 5.42, porém estão normalizados. Na figura 5.44 mostramos a deconvolução dos espectros normalizados da amostra oxidada sintetizada com Et_4NBF_4 apresentados na figura 5.42a.

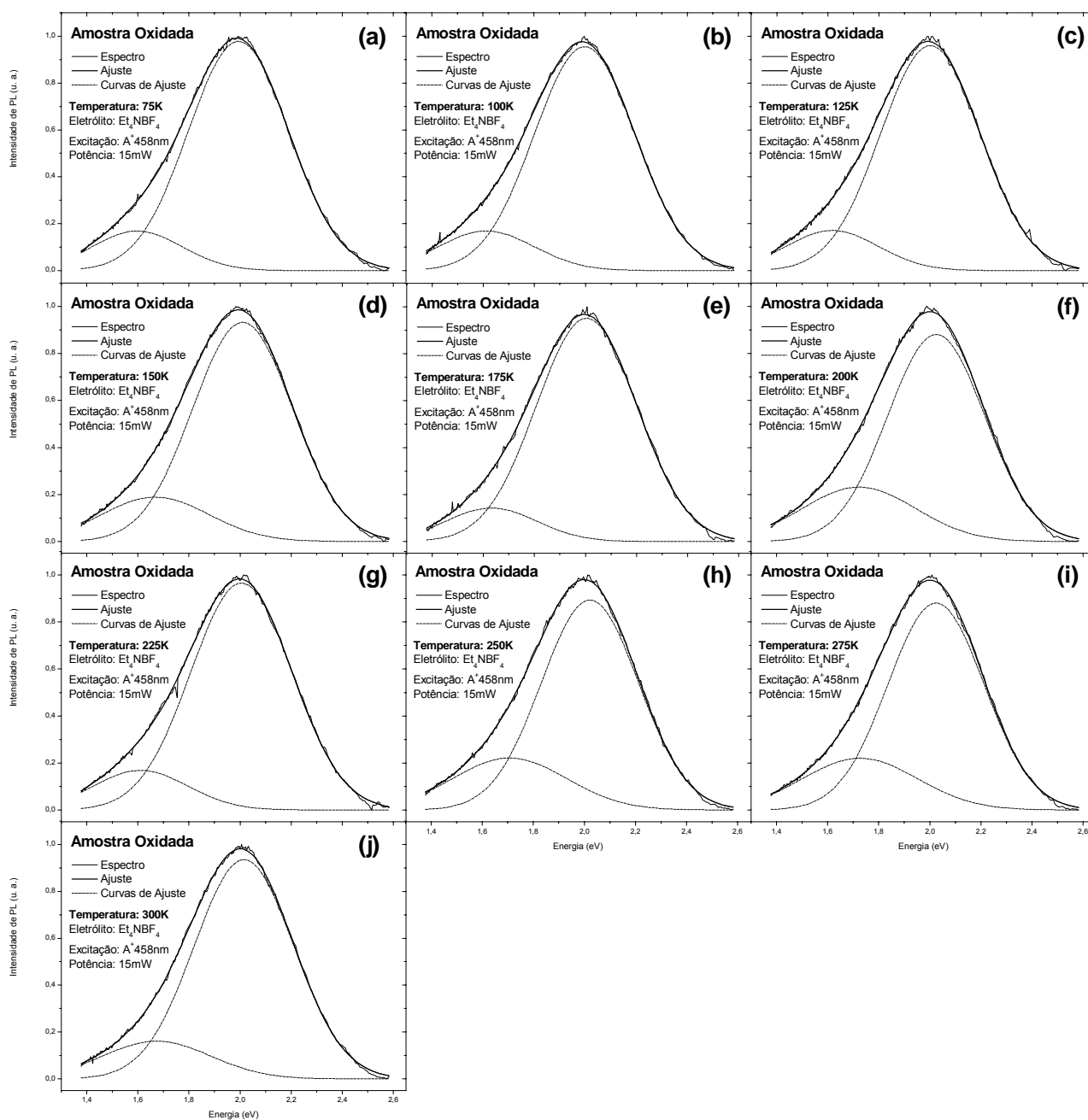


Figura 5.44 – Espectros normalizados de PL da amostra oxidada sintetizada com Et_4NBF_4 com deconvolução em duas gaussianas, (a) medida obtida a 75K, (b) medida obtida a 100K, (c) medida obtida a 125K, (d) medida obtida a 150K, (e) medida obtida a 175K, (f) medida obtida a 200K, (g) medida obtida a 225K, (h) medida obtida a 250K, (i) medida obtida a 275K, (j) medida obtida a 300K.

Na figura 5.45 mostramos a deconvolução dos espectros normalizados da amostra reduzida eletroquimicamente sintetizada com Et_4NBF_4 apresentados na figura 5.42b.

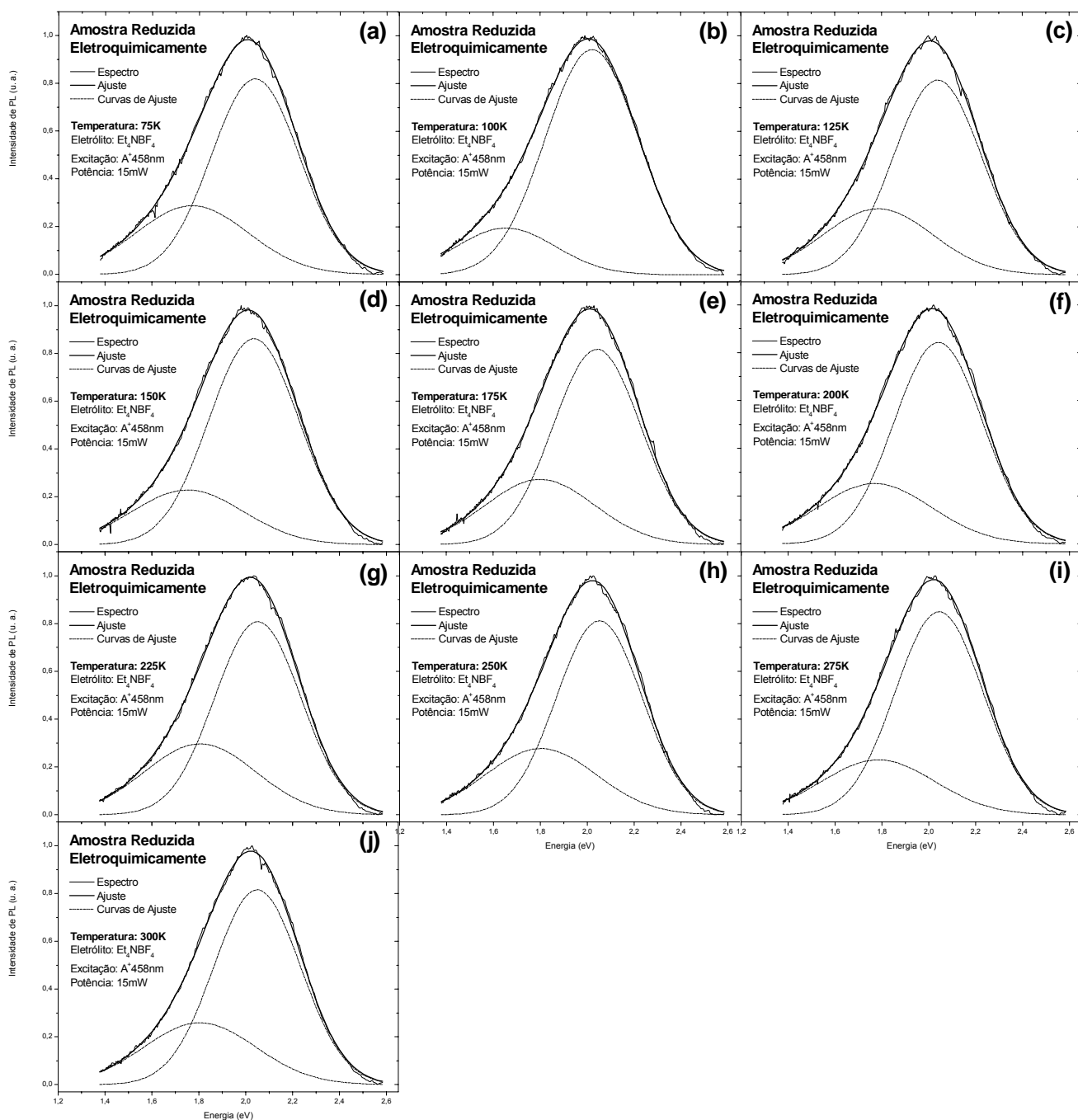


Figura 5.45 – Espectros normalizados de PL da amostra reduzida eletroquimicamente sintetizada com Et_4NBF_4 com deconvolução em duas gaussianas, (a) medida obtida a 75K, (b) medida obtida a 100K, (c) medida obtida a 125K, (d) medida obtida a 150K, (e) medida obtida a 175K, (f) medida obtida a 200K, (g) medida obtida a 225K, (h) medida obtida a 250K, (i) medida obtida a 275K, (j) medida obtida a 300K.

Na figura 5.46 mostramos a deconvolução dos espectros normalizados da amostra reduzida quimicamente sintetizada com Et_4NBF_4 apresentados na figura 5.42c.

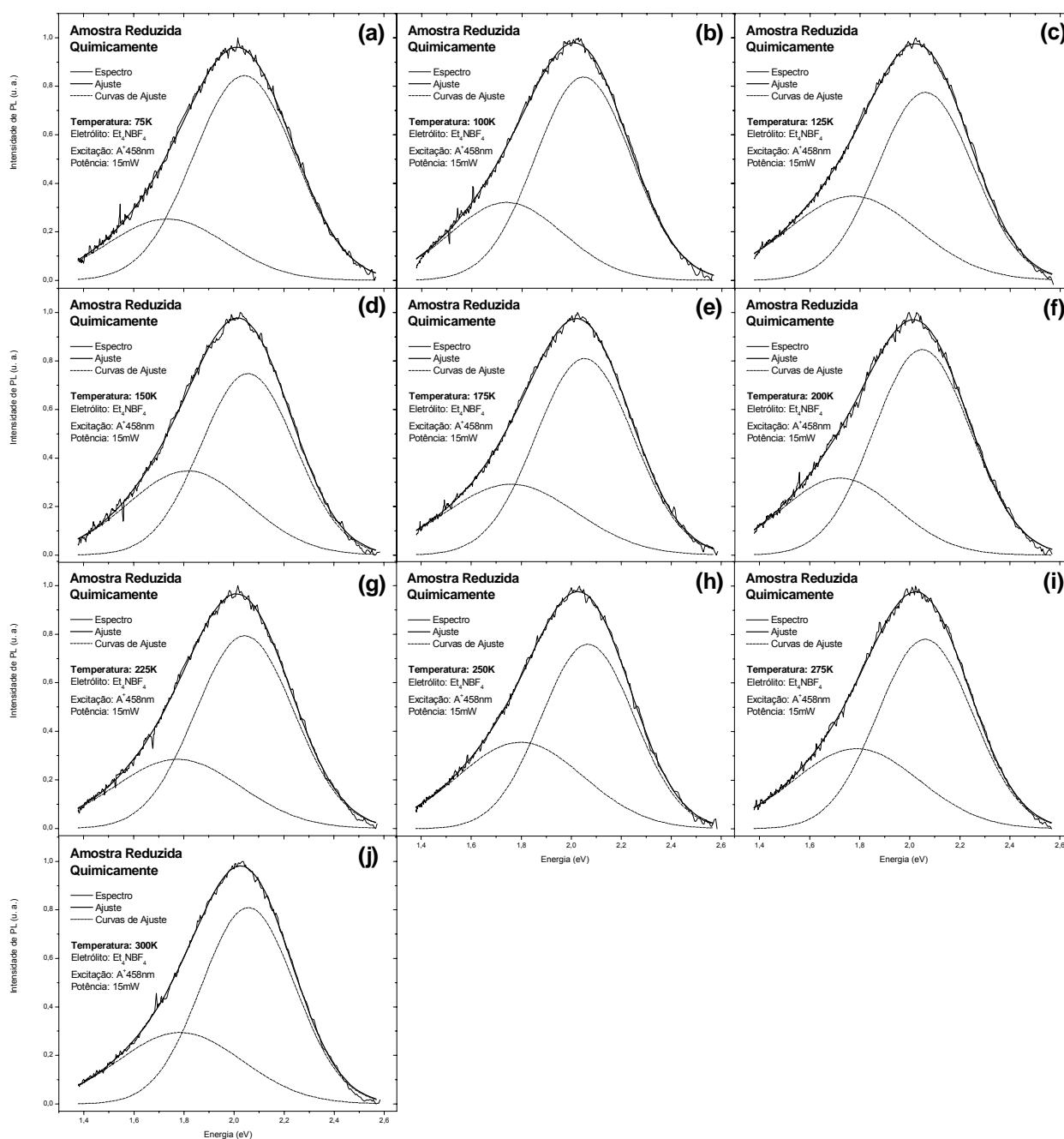


Figura 5.46 – Espectros normalizados de PL da amostra reduzida quimicamente sintetizada com Et_4NBF_4 com deconvolução em duas gaussianas, (a) medida obtida a 75K, (b) medida obtida a 100K, (c) medida obtida a 125K, (d) medida obtida a 150K, (e) medida obtida a 175K, (f) medida obtida a 200K, (g) medida obtida a 225K, (h) medida obtida a 250K, (i) medida obtida a 275K, (j) medida obtida a 300K.

Na figura 5.47 mostramos as variações da energia dos picos das gaussianas de ajuste e dos picos principais em função da variação da temperatura.

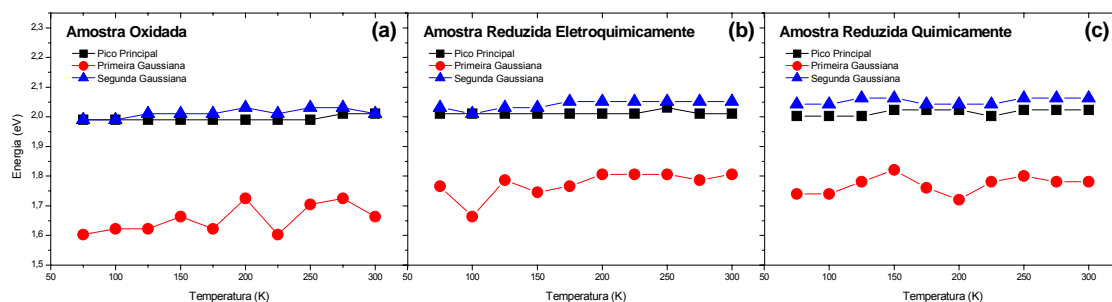


Figura 5.47 – Variação da energia dos picos das gaussianas de ajuste e do pico principal (ajuste) com a temperatura na (a) amostra oxidada, (b) amostra reduzida eletroquimicamente, (c) amostra reduzida quimicamente.

As gaussianas associadas às emissões das cadeias benzênicas estão localizadas em média em 1,65eV na amostra oxidada, em 1,77eV na amostra reduzida eletroquimicamente, e em 1,77eV na amostra reduzida quimicamente. Estas posições em energia oscilam e em média parecem aumentar com a temperatura na amostra oxidada, mas permanecem constantes nas outras. As gaussianas associadas às emissões das cadeias mistas estão localizadas em média em 2,01eV na amostra oxidada, em 2,04eV na amostra reduzida eletroquimicamente, e em 2,05eV na amostra reduzida quimicamente. Suas posições são praticamente constantes com a variação da temperatura. As posições em energia das gaussianas das cadeias mistas são muito próximas às dos picos principais nas três amostras. Na figura 5.48 mostramos as variações da intensidade integrada das gaussianas de ajuste e do picos principais em função da variação da temperatura.

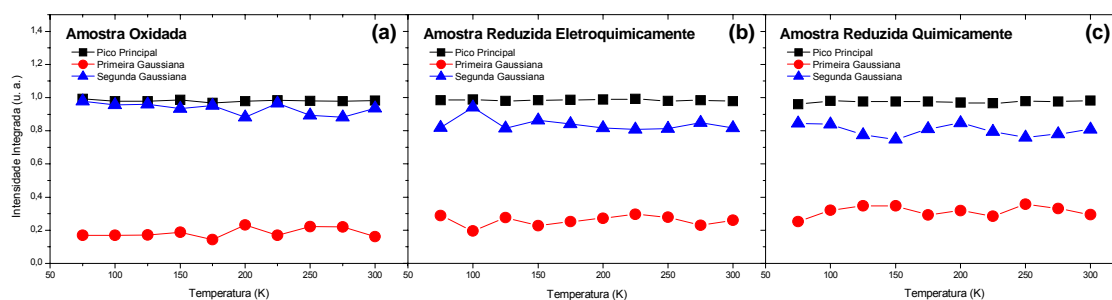


Figura 5.48 – Variação da intensidade integrada das gaussianas de ajuste e do pico principal (ajuste) com a temperatura na (a) amostra oxidada, (b) amostra reduzida eletroquimicamente, (c) amostra reduzida quimicamente.

Na amostra oxidada, a intensidade da gaussianas associada à emissão das cadeias mistas é muito próxima à forma geral do espectro. Nesta amostra a contribuição da

gaussiana associada à emissão das cadeias benzênicas é muito pequena, o que pode indicar que a contribuição destas cadeias na variação de temperatura é muito baixa na amostra oxidada. Na figura 5.49 mostramos as variações da largura de linha à meia altura (FWHM) das gaussianas de ajuste e dos picos principais em função da variação da temperatura.

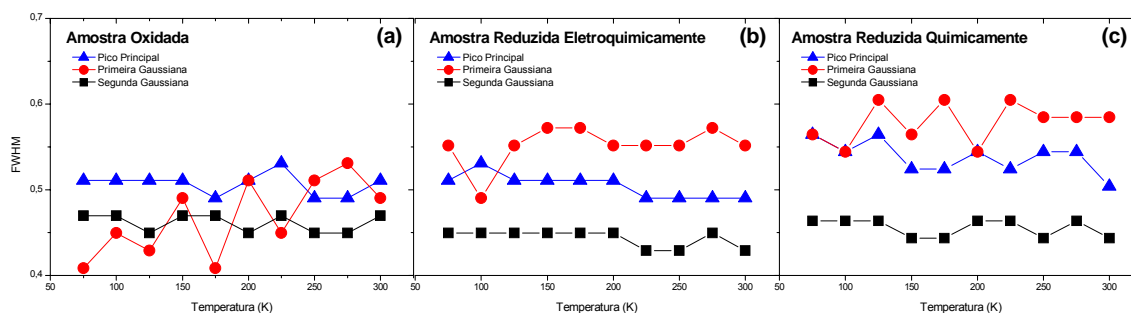


Figura 5.49 – Variação da largura de linha à meia altura (FWHM) das gaussianas de ajuste e do pico principal (ajuste) com a temperatura na (a) amostra oxidada, (b) amostra reduzida eletroquimicamente, (c) amostra reduzida quimicamente.

As larguras de linha à meia altura das gaussianas associadas às emissões das cadeias benzênicas oscilam com a temperatura na amostra oxidada e na amostra reduzida quimicamente, o que pode indicar variações dos comprimentos de conjugação das cadeias exclusivamente benzênicas com a temperatura. No entanto estas oscilações podem também ocorrer devido a fatores de ajuste. Em média a largura de linha da gaussiana associada à emissão das cadeias benzênicas aumenta com a temperatura na amostra oxidada e é constante nas amostras reduzidas. A estabilidade da posição em energia e da intensidade de emissão dos picos nos leva a concluir que não está havendo torções nas moléculas mistas com variação de temperatura, já que estas torções podem ocasionar quebra o comprimento de conjugação, confinando mais os portadores de carga e aumentando a eficiência quântica e a intensidade da emissão [5.16, 5.17]. A estabilidade das cadeias mistas pode ocorrer devido às amostras serem armazenadas em condições ambiente durante certo tempo antes das medidas utilizadas neste trabalho de serem realizadas.

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho sintetizamos amostras de P3MT preparadas através da técnica de eletroquímica. Foram preparadas amostras oxidadas, reduzidas eletroquimicamente e quimicamente com dois eletrólitos diferentes (Et_4NBF_4 e LiClO_4) a fim de analisar suas propriedades estruturais e óticas. Para caracterização das amostras foram obtidos voltamogramas cíclicos durante a síntese e realizadas medidas de ressonância eletrônica paramagnética (EPR) e absorção de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). As medidas óticas realizadas foram: absorção por refletância no ultravioleta e visível (UV-Vis) e fotoluminescência (PL) com variação de potência de excitação e de temperatura.

- A forma da curva de voltametria foi diferente para os diferentes eletrólitos. O eletrocromismo do material também foi verificado durante a síntese com boa concordância com outros trabalhos encontrados na literatura.
- As medidas de EPR mostraram que todas as amostras medidas possuem sinal de radicais livres. Isto indica que há estruturas quinônicas na constituição das amostras, formando cadeias mistas. O valor do fator g encontrado aponta a identidade das espécies paramagnéticas detectadas como pólarons próximos de átomos de carbono (entre segmentos conjugados).
- Com as medidas de FTIR constatamos que a redução química é um processo de desdopagem mais efetivo que a redução eletroquímica. Observamos indícios de que nossas amostras apresentam um maior número de formações quinônicas do que benzênicas.
- Nas medidas de absorção UV-Vis observamos a banda da transição π - π^* e uma banda de bipólaron. A banda de bipólaron apresenta variações da posição em energia com a dopagem, o que não é observado na literatura. As variações destes dois picos indicaram diferentes morfologias na mesma amostra (falta de homogeneidade). A partir dos espectros obtivemos o “gap” de energia médio das amostras, onde $E_{g(\text{RQ})} < E_{g(\text{O})} < E_{g(\text{RE})}$ nas amostras sintetizadas com Et_4NBF_4 , $E_{g(\text{RQ})} < E_{g(\text{O})}$ nas amostras sintetizadas com LiClO_4 , $E_{g(\text{RQ})(\text{Et}_4\text{NBF}_4)} < E_{g(\text{RQ})(\text{LiClO}_4)}$ e $E_{g(\text{O})(\text{LiClO}_4)} < E_{g(\text{O})(\text{Et}_4\text{NBF}_4)} < E_{g(\text{RE})(\text{Et}_4\text{NBF}_4)}$.

- Nos espectros de PL, somente das amostras preparadas com Et_4NBF_4 , observamos variações do pico principal da emissão indicando também diferentes morfologias na mesma amostra. Nas medidas obtidas com variação da potência de excitação verificamos que a intensidade da emissão da amostra oxidada e da reduzida eletroquimicamente apresenta um comportamento praticamente linear e a amostra reduzida quimicamente apresenta sinais de saturação a partir de 20mW de potência. Nas medidas com variação de temperatura verificamos que a posição em energia do pico é constante em todas as amostras, o que indica que não está havendo torções nas moléculas mistas com a variação da temperatura.
- Baseando-nos em trabalhos realizados com o P3OT, consideramos que há dois mecanismos de recombinação diferentes na emissão de PL. É obtido um bom ajuste considerando duas gaussianas. Cerca de 80% do pico de emissão é associado a cadeias mistas e o restante a cadeias exclusivamente benzênicas.

Extensões deste trabalho:

- Realizar a síntese de amostras de P3MT preparadas com reagentes secos e destilados.
- Analisar amostras de P3ATs com diferentes radicais alquil através de fotoluminescência.

7 REFERÊNCIAS

7.1 REFERÊNCIAS DO CAPÍTULO 1

- [1.1] CHIANG, C. K.; FINCHE, C. R. ; PARK, Y. W.; HEEGER, A. J.; SHIRAKAWA, H.; LOIS, E. J.; GAU, S. C.; MacDIARMID A. G. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. **Phys. Rev. Lett**, v.39, p.1098, 1977.
- [1.2] ZOPPI, R. A.; PAOLI, M. A. Aplicações tecnológicas de polímeros intrinsecamente condutores: perspectivas. **Química Nova**, v.16, n.6 p. 560, 1993.
- [1.3] GUSTAFSSON, G.; CAO, Y.; TREACY, G. M.; KLAVETTER, F.; COLANERI, N.; HEEGER, A. J. Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymers. **Nature**, v.357, p.477-479, 1992.
- [1.4] LI, Y.; CAO, Y.; GAO, J.; WANG, D.; YU, G.; HEEGER, A. J. Electrochemical properties of luminescent polymers and polymer light-emitting electrochemical cells. **Synthetic Metals**, v.99, p.243, 1999.
- [1.5] QIU, C.; CHEN, H.; WONG, M.; KWOK, H. S. Efficient blue-to-violet organic light-emitting diodes. **Synthetic Metals**, v.140, p.101-104, 2003.
- [1.6] XU, Q.; OUYANG, J.; YANG, Y.; ITO T.; KIDO, J. Ultrahigh efficiency green polymer light-emitting diodes by nanoscale interface modification. **Applied Physics Letters**, v.83, p.4695, 2003.
- [1.7] GARNIER, F.; HAJLAOUI, R.; YASSAR, A.; SRIVASTAVA, P. All-Polymer Field-Effect Transistor Realized by Printing Techniques. **Science**, v.265, p.1684, 1994.
- [1.8] YANG, Y.; HEEGER, A. J. A new architecture for polymer transistors. **Nature**, v.372, p.344-346, 1994.
- [1.9] BAO, Z.; DODABALAPUR, A.; LOVINGER, A. J. Soluble and processable regioregular poly(3-hexylthiophene) for thin film field-effect transistor applications with high mobility. **Applied Physics Letters**, v.69, p.4108, 1996.

- [1.10] ROMAM, L. S.; BERGGREN, M.; INGANÄS, O. Polymer diodes with high rectification. **Applied Physics Letters**, v.75, p.3557, 1999.
- [1.11] TESSLER, N.; DENTON, G. J.; FRIEND, R. H. Lasing from conjugated-polymer microcavities. **Nature**, v.382, p.695-697, 1966.
- [1.12] HIDE, F.; DIAZ-GARCIA, M.; SCHWARTZ, B.; ANDERSSON, M.; QIBING, P.; HEEGER, A. J. Semiconducting Polymers: A New Class of Solid-State Laser Materials. **Science**, v.273, p.1833, 1996.
- [1.13] ROMAM, L. S.; MAMMO, W.; PETTERSSON, L. A. A.; ANDERSSON, M. R.; INGANÄS, O. High Quantum Efficiency Polythiophene. **Adv. Materials**, v.10, p.774-777, 1998.
- [1.14] YU, G.; HEEGER, A. J. Charge separation and photovoltaic conversion in polymer composites with internal donor/acceptor heterojunctions. **Journal of Applied Physics**, v.78, p.4510, 1995.
- [1.15] GRANSTRÖN, M.; PETRISCH, K.; ARIAS, A. C.; LUX, A.; ANDERSSON, M. R.; FRIEND, R. H. Laminated fabrication of polymeric photovoltaic diodes. **Nature**, v.395, p.257-260, 1998.
- [1.16] BRABEC, C. J.; SARICIFTCI, N. S.; HUMMELEN, J. C. Plastic Solar Cells. **Adv. Func. Materials**, v.11, p.15-29, 2001.
- [1.17] MELLO, R. M. Q.; AZEVEDO, E. C.; MENEGUZZI, A.; AGUIAR, M.; AKCELRUD, L.; HÜMMELGEN, I. A. Naphthalene Containing Poly(urethane-urea) for Volatile Memory Device Applications. **Macromolecular Materials and Engineering**, v.287, p.466, 2002.
- [1.18] MA, L. P.; YANG, W. J., XUE, Z. Q. Data storage with 0.7 nm recording marks on a crystalline organic thin film by a scanning tunneling microscope. **Applied Physics Letters**, v.73, p.850, 1998.
- [1.19] GREENHAM, N. C.; MORATTI, S. C.; BRADLEY, D. D. C.; FRIEND, R. H.; HOLMES, A. B. Efficient light-emitting diodes based on polymers with high electronaffinities. **Nature**, v.365, p.628-630, 1993.

- [1.20] DING, H.; BERTONCELLO, P.; RAM, M. K.; NICOLINI, C. Electrochemical investigation on MEH-PPV/C60 nanocomposite Langmuir–Schaefer films. **Electrochemistry Communications**, v. 4, p.503-505, 2002.
- [1.21] KIM, H.; KIM, J. Y.; LEE, K.; PARK, Y.; JIN, Y.; SUH, H. Organic photovoltaic cells based on conjugated polymer/fullerene composites. **Current Applied Physics**, v.1, p.139-143, 2001.
- [1.22] McGEHEE, M. D.; GUPTA, R.; VEENSTRA, V.; MILLER, E. K.; DIAZ-GARCIA, M. A.; HEEGER, A. Amplified spontaneous emission from photopumped films of a conjugated polymer. **Physics Review B**, v.58, p.7035-7039, 1998.
- [1.23] GUSSONI, M.; CASTIGLIONI C.; ZERBI, G.; CLARK. **Advances in Material Science Spectroscopy**. Nova York: Wiley, 1991.
- [1.24] GETTINGER, C. L.; HEEGER, A. J.; DRAKE, J. M.; PINE, D. J. J. A photoluminescence study of poly(phenylene vinylene) derivatives: The effect of intrinsic persistence length. **Journal of Chemical Physics**, v.101, p.1673, 1994.
- [1.25] BORGES, C. A. M. **Processos Radiativos e não radiativos em polímeros conjugados emissores de luz**. 2001. Dissertação (Mestrado em Física), Universidade de São Paulo, São Carlos.
- [1.26] OLIVEIRA, F. A. C.; CURY, L. A.; RIGHI, A.; MOREIRA, R. L.; GUIMARÃES, P. S. S.; MATINAGA, F. M.; PIMENTA, M. A.; NOGUEIRA, R. A. Temperature effects on the vibronic spectra of BEH–PPV conjugated polymer films. **Journal of Chemical Physics**, v.199, p.9777, 2003.
- [1.27] PICHLER, K.; HALLIDAY, D. A.; BRADLEY, D. D. C.; BURN, P. L.; FRIEND, R. H.; HOLMES, A. B. Optical spectroscopy of highly ordered poly(p-phenylene vinylene). **Journal of Physics: Condensed Matter**, v.5, p.7155, 1993.
- [1.28] HOZZE, R. Spectroelectrochemistry of Conducting Polymers. **Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices**. Elsevier, 2001.
- [1.29] SEUNG, H. Y.; WHITTEN, J. E. The interaction of aluminum with a urethane-substituted polythiophene with electroluminescence applications. **Synthetic Metals**, v.114, p.305-312, 2000.

- [1.30] de SANTANA, H.; TEMPERINI, M. L. Spectroelectrochemical study of iodide, iodate and periodate on a silver electrode in alkaline aqueous solution. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.316, p.93-105, 1991.

7.2 REFERÊNCIAS DO CAPÍTULO 2

- [2.1] CHANG, Raymond. **Essencial Chemistry 2/e**. Disponível em: <<http://www.mhhe.com/physsci/chemistry/essentialchemistry/flash/hybrv18.swf>> Acesso em: 6 abr. 2009.
- [2.2] NODARI, F. M. **Propriedades opto-elétricas de dispositivos fotovoltaicos orgânicos em bicamadas**. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais), Universidade Federal do Paraná, Curitiba.
- [2.3] DIAS, I. F. L.; TEIXEIRA, R. C.; DUARTE, J. L. **Introdução aos semicondutores de suas aplicações tecnológicas**. Londrina: EDUEL, 2005.
- [2.4] BIANCHI, R. F. **Estudo das propriedades eletrônicas e ópticas de filmes e dispositivos poliméricos**. 2002. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade de São Paulo, São Carlos.
- [2.5] POPE, M.; SWENBERG, C. E. **Electronic process in organic crystals and polymers**. Ed.2. Oxford: Oxford Press, 1999.
- [2.6] SILVA, M. A. T. **Propriedades ópticas de filmes finos de MEH-PPV e BDMO-PPV depositados sobre diferentes tipos de substratos**. 2009. Tese (Doutorado em Física), Universidade Estadual de Londrina, Londrina.
- [2.7] BORGES, C. A. M. **Efeitos de Interface sobre as propriedades ópticas de polímeros conjugados**. 2005. Tese (Doutorado em Física Aplicada), Universidade de São Paulo, São Carlos.
- [2.8] The University of Sheffield. **Department of Physics and Astronomy**. Disponível em: <<http://www.shef.ac.uk/physics/teaching/phy411c/phy411.pdf>> Acesso em: 6 abr. 2009.
- [2.9] SUN, Z. W.; FRANCK, A. J. Characterization of the intrachain charge-generation mechanism of electronically conductive poly(3-methylthiophene). **Journal of Chemical Physics**, v.94, p.4600-4608, 1991.

- [2.10] GÖK, A.; OSMASŤOVA, M.; YAVUZ, A. G. Synthesis and characterization of polythiophenes prepared in the presence of surfactants. **Synthetic Metals**, v.157, p.23-29, 2007.

7.3 REFERÊNCIAS DO CAPÍTULO 3

- [3.1] RONCALI, J. Conjugated Poly(thiophenes): Synthesis, Functionalization, and Applications. **Chemical Reviews**, v.92, p.711-738, 1992.
- [3.2] CHUNG, T. C.; KAUFMAN, J. H.; HEEGER, A. J.; WUDL, F. Charge storage in doped poly(thiophene): Optical and electrochemical studies. **Physics Review B**, v.30, p.702-710, 1984.
- [3.3] OHMORI, Y. et al. Visible-Light electroluminescent diodes utilizing poly(3-alkylthiophene). **Japanese Journal of Applied Physics**, v.30, p.1938-1940, 1991.
- [3.4] McCULLOUGH, R.D.; LOWE R.D.; JAYARAMAN, M.; ANDERSON, D.L. Design, Synthesis, and Control of Conducting Polymer Architectures: Structurally Homogeneous Poly(3-alkylthiophenes). **Journal of Organic Chemistry**, v.58, p.904-912, 1993.
- [3.5] THERÉZIO, E. M. **Síntese Eletroquímica, Caracterização e Análise das Propriedades Óticas do Poli(3-octiltiofeno) (P3OT)**. 2009. Dissertação (Mestrado em Física), Universidade Estadual de Londrina, Londrina.
- [3.6] MICARONI, L. **Fotoeletroquímica do Poli(3-metiltiofeno)**. 1997. Tese (doutorado em Química), Universidade Estadual de Campinas. Campinas.
- [3.7] NICHOLSON, M.E.; HU, H.; LÓPEZ-MATA, C.; ESCALANTE, J. Synthesis of derivatives of polythiophene and their application in an electrochromic device. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v.82, p.105-118, 2004.
- [3.8] YOSHINO, K.; MANDA, Y.; SAWADA, K.; ONODA, M.; SUGIMOTO, S. Anomalous dependences of luminescence of Poly(3-alkylthiophene) on temperature and alkyl chain length. **Solid State Communications**, v.69, p.143-146, 1989.
- [3.9] ALHAKASAH, W. **Electrochemical Materials Science: Calculation vs. Experiment as Predictive Tools in Tailoring Intrinsically Conducting**

- Polythiophenes**. 2007. (Dissertação de Mestrado). Tag der Verteidigung, Alkarak, Jordan.
- [3.10] DUNG, D. X. **Electrosynthesis and characterization of thin copolymer films based on pyrrole and thiophene derivatives**. 2005. (Dissertação de Mestrado), Dresden, Alemanha.
- [3.11] ZOPPI, R. A.; PAOLI, M. A. Aplicações tecnológicas de polímeros intrinsecamente condutores: perspectivas. **Química Nova**, v.16, n.6 p. 560, 1993.
- [3.12] FROMMER, J. E. Conducting polymer solutions. **Accounts of Chemical Research**, v.19, p.2-9, 1986.
- [3.13] SUN, Z. W.; FRANCK, A. J. Characterization of the intrachain charge-generation mechanism of electronically conductive poly(3-methylthiophene). **Journal of Chemical Physics**, v.94, p.4600-4608, 1991.
- [3.14] BIN, H.; XINYI, Z.; XURONG, X.; WENBIN, Z.; SHAOJUN, D. Doping Effects on the polymer-chain structure of poly(3-methylthiophene). **Journal of Luminescence**, v.53, p.546-548, 1992.
- [3.15] BALLARIN, B.; FACCHINI, M.; LANZI, M.; PAGANIN, L.; ZANARDI, C. Electrochemical synthesis and spectroscopic studies of polyalkylthiophene bearing NLO chromophoric units. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.553, p.97-106, 2003.
- [3.16] GÜNES, S.; NEUGEBAUER, H.; SARICIFTCI, N. S. Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells. **Chemical Reviews**, v.107, p.1324-1338, 2007.
- [3.17] GUIMARÃES, P. S. S. **Comunicação interna**. Universidade Federal de Minas Gerais. 2009.

7.4 REFERÊNCIAS DO CAPÍTULO 4

- [4.1] MICARONI, L. **Fotoeletroquímica do Poli(3-metilthiofeno)**. 1997. Tese (doutorado em Química), Universidade Estadual de Campinas. Campinas.

- [4.2] SUN, Z. W.; FRANCK, A. J. Characterization of the intrachain charge-generation mechanism of electronically conductive poly(3-methylthiophene). **Journal of Chemical Physics**, v.94, p.4600-4608, 1991.
- [4.3] de SANTANA, H. **Apostila de Eletroquímica**. Não publicada. Universidade Estadual de Londrina. 2007.
- [4.4] COSTA, J. A. **Físico-Química E-III – Roteiro experimental 3**. Disponível em: <<http://w3.ufsm.br/juca/adsorcao.pdf>>. Acesso em: 3 mai. 2009.
- [4.5] NICHU, M.E.; Hu, H.; LÓPEZ-MATA, C.; ESCALANTE, J. Synthesis of derivatives of polythiophene and their application in an electrochromic device. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v.82, p.105-118, 2004.
- [4.6] de MELO, F. A. **Caracterização de radicais livres em biocombustíveis, petróleo e derivados por ressonância paramagnética eletrônica (RPE)**. 2005. Dissertação (Mestrado em Física), Universidade Estadual de Londrina. Londrina.
- [4.7] PICCINATO, M. T.; GUEDES, C. L. B; DI_MAURO, E. Epr In The Characterization Of Organic Free Radicals In Marine Diesel. **In. Proceedings of the International Conference Modern Development of Magnetic Resonance (Zavoisky 100)**. Zavoisky Physical. Kazan - Rússia : Zavoisky Physical - Technical Institute, v.1, p.218-229. 2007.

7.5 REFERÊNCIAS DO CAPÍTULO 5

- [5.1] NICHU, M.E.; Hu, H.; LÓPEZ-MATA, C.; ESCALANTE, J. Synthesis of derivatives of polythiophene and their application in an electrochromic device. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v.82, p.105-118, 2004.
- [5.2] MICARONI, L.; NART, F. C.; HÜMMELGEN, I. A. Considerations about the electrochemical estimation of the ionization potential of conducting polymers. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v.7, p.55-59, 2002.
- [5.3] de MELO, F. A. **Caracterização de radicais livres em biocombustíveis, petróleo e derivados por ressonância paramagnética eletrônica (RPE)**. 2005. Dissertação (Mestrado em Física), Universidade Estadual de Londrina. Londrina.

- [5.4] PICCINATO, M. T.; GUEDES, C. L. B; DI_MAURO, E. Epr In The Characterization Of Organic Free Radicals In Marine Diesel. **In. Proceedings of the International Conference Modern Development of Magnetic Resonance (Zavoisky 100)**. Zavoisky Physical. Kazan - Rússia : Zavoisky Physical - Technical Institute, v.1, p.218-229. 2007.
- [5.5] KRINICHNYI, V. I.; DEMIANETS, Y. N.; MIRONOVA, S. A. Charge Transfer in poly(3-octylthiophene) modified by fullerene derivative. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**. v.40, p.2829-2833, 2008.
- [5.6] KRINICHNYI, V. I., ROTH, H. K. e KONKIN, A. L. Multifrequency EPR study of charge transfer in poly(3-alkylthiophenes). **Physica B: Condensed Matter**, v.344, p.430-435, 2004.
- [5.7] SUN, Z. W.; FRANCK, A. J. Characterization of the intrachain charge-generation mechanism of electronically conductive poly(3-methylthiophene). **Journal of Chemical Physics**, v.94, p.4600-4608, 1991.
- [5.8] BALLARIN, B.; FACCHINI, M.; LANZI, M.; PAGANIN, L.; ZANARDI, C. Electrochemical synthesis and spectroscopic studies of polyalkylthiophene bearing NLO chromophoric units. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.553, p.97-106, 2003.
- [5.9] BORGES, C. A. M. **Processos Radiativos e não radiativos em polímeros conjugados emissores de luz**. 2001. Dissertação (Mestrado em Física), Universidade de São Paulo, São Carlos.
- [5.10] OLIVEIRA, F. A. C. **Efeito de temperatura nas propriedades vibrônicas dos polímeros conjugados**. 2004. Dissertação (Mestrado em Física), Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte.
- [5.11] THERÉZIO, E. M. **Síntese Eletroquímica, Caracterização e Análise das Propriedades Óticas do Poli(3-octiltiofeno) (P3OT)**. 2009. Dissertação (Mestrado em Física), Universidade Estadual de Londrina, Londrina.
- [5.12] SINGH, R.; KUMAR, J.; SINGH, R. K.; KAUR, A.; SOOD, K. N. ; RASTOGI, R. C. Effect of thermal annealing on surface morphology and physical properties of poly(3-octylthiophene) films. **Polymer**, v.46, p.9126-9132, 2005.

- [5.13] WANG, G.; YUAN, C.; LU, Z.; WEI, Y. Enhancement of organic electroluminescent intensity by charge transfer from guest to host. **Journal of Luminescence**, v.68, p.49-54, 1996.
- [5.14] BIN, H.; XINYI, Z.; XURONG, X.; WENBIN, Z.; SHAOJUN, D. Doping Effects on the polymer-chain structure of poly(3-methylthiophene). **Journal of Luminescence**, v.53, p.546-548, 1992.
- [5.15] POÇAS, L. C.; LOPES, E. M.; DUARTE, J. L.; DIAS, I. F. L.; LAURETO, E.; FILHO, D. O. T.; GUIMARÃES, P. S. S.; CURY, L. A.; HARMAND, J. C. Photoluminescence of InGaAs/InP Grown by Molecular Beam Epitaxy. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v.25, n.2, p.183-196, 2004.
- [5.16] OHMORI, Y.; UCHIDA, M.; MURO, K.; YOSHINO, K. Visible-Light electroluminescent diodes utilizing poly(3-alkylthiophene). **Japanese Journal of Applied Physics**, v.30, p.1938-1940, 1991.
- [5.17] YOSHINO, K.; MANDA, Y.; SAWADA, K.; ONODA, M.; SUGIMOTO, S. Anomalous dependences of luminescence of Poly(3-alkylthiophene) on temperature and alkyl chain length. **Solid State Communications**, v.69, p.143-146, 1989.

8 PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA RELACIONADA

Participação em Congressos:

Síntese de Poli(3-metiltiofeno) (P3MT) por Eletroquímica. G. A. Reis, H. Santana, DIAS, I. F. L., DUARTE, J. L., M. A. T. da Silva. **XXXI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada**, Águas de Lindóia-SP, 2008.

Síntese de Poli(3-metiltiofeno) (P3MT) por Eletroquímica. G. A. Reis, H. Santana, DIAS, I. F. L., DUARTE, J. L., M. A. T. da Silva. **XII Semana da Física**, Londrina-PR, 2007.

Artigos:

Análise das Propriedades Óticas do Poli(3-metiltiofeno) Sintetizado por Eletroquímica. **Em preparação.**