

**Augusto Batagin Neto**

*Simulação de propriedades espectroscópicas e  
estruturais de materiais orgânicos para a aplicação  
em dispositivos*

Bauru

2013

**Augusto Batagin Neto**

***Simulação de propriedades espectroscópicas e  
estruturais de materiais orgânicos para a aplicação  
em dispositivos***

Tese apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciências e Tecnologia de Materiais do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - UNESP/Bauru.

Orientador: Carlos Frederico e Oliveira Graeff

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS -  
FACULDADE DE CIÊNCIAS - UNESP

Bauru

2013

Batagin Neto, Augusto.

Simulação de propriedades espectroscópicas e estruturais de materiais orgânicos para a aplicação em dispositivos / Augusto Batagin Neto, 2013  
239 f. : il.

Orientador: Carlos Frederico de Oliveira Graeff

Tese (Doutorado)-Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2013

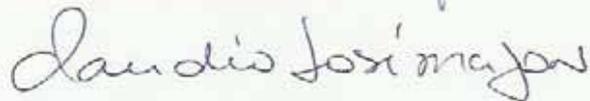
1. Cálculo de estrutura eletrônica. 2. Parâmetros do Hamiltoniano de Spin. 3. Ressonância Paramagnética Eletrônica. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

**ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE AUGUSTO BATAGIN NETO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.**

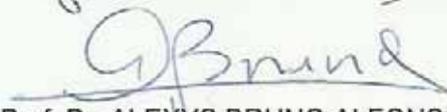
Aos 03 dias do mês de dezembro do ano de 2013, às 14:00 horas, no(a) Anfiteatro da Pós-graduação/FC, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. CARLOS FREDERICO DE OLIVEIRA GRAEFF do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. FERNANDO SATO do(a) Universidade Federal de Juiz de Fora, Prof. Dr. CLAUDIO JOSÉ MAGON do(a) Departamento de Física e Informática / Instituto de Física de São Carlos - USP, Prof. Dr. JULIO RICARDO SAMBRANO do(a) Departamento de Matemática / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. ALEXYS BRUNO ALFONSO do(a) Departamento de Matemática / Faculdade de Ciências de Bauru, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da TESE DE DOUTORADO de AUGUSTO BATAGIN NETO, intitulado "SIMULAÇÃO DE PROPRIEDADES ÓPTICAS E ELETRONICAS DE MATERIAIS ORGANICOS". Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADO . Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

  
Prof. Dr. CARLOS FREDERICO DE OLIVEIRA GRAEFF

  
Prof. Dr. FERNANDO SATO

  
Prof. Dr. CLAUDIO JOSÉ MAGON

  
Prof. Dr. JULIO RICARDO SAMBRANO

  
Prof. Dr. ALEXYS BRUNO ALFONSO

Novo Título:

Simulações de propriedades espectroscópicas e estruturais de materiais orgânicos para aplicações em dispositivos

Uesly

*[Faint, illegible text and signatures]*

# *Dedicatória*

A Deus cuja luz ilumina a todos, meus pais Erivelto e Suely, meus irmãos Katherine e Gustavo, minha esposa Eline e toda a minha família.

# *Agradecimentos*

É impossível descrever nestas páginas todas as pessoas a quem devo agradecer por participarem de maneira direta ou indireta neste trabalho, e em toda a minha vida acadêmica. Deste modo peço desculpas antecipadas a todos que não descrevi de maneira explícita neste texto.

Gostaria primeiramente de agradecer a Deus e à minha família que foram, são e sempre serão a força que me impulsiona. Em especial à minha esposa Eline que sempre me deu suporte para seguir em frente.

Ao Prof. Carlos Frederico de Oliveira Graeff, orientador deste trabalho, pelas oportunidades a mim proporcionadas, pelas discussões científicas, ideias compartilhadas e apoio pessoal e profissional prestado durante todo o decorrer do meu doutorado.

Ao Prof. Peter Alnold Bobbert, por toda a ajuda e atenção dispensada durante minha estadia no Grupo de Teoria em Polímeros e *Soft Mater* (TPS) na Universidade de Tecnologia de Eindhoven (TUE), além das discussões científicas e oportunidades proporcionadas de troca de experiência com os integrantes do TPS e Phillips Research.

Ao Prof. Francisco Carlos Lavarda, meu orientador de iniciação científica, mestrado e grande amigo, que me introduziu na vida acadêmica e muito me ensinou.

À FAPESP (Proc.: 2012/03116-7) e à CAPES (INCTMN, Rede Nanobiomed e PDSE-Proc.:1804-12-0) pelo apoio financeiro.

Agradeço aos professores Aguinaldo R. de Souza, Alexys B. Afonso, José Humberto D. da Silva, Júlio R. Sambrano e Maurício A. Vega-Teijido que ministraram as disciplinas que frequentei durante meu curso de doutorado e muito contribuíram para a minha formação.

Às secretárias do POSMAT pela presteza e eficiência em seus trabalhos, em especial à Andressa C. Talon que muito me auxiliou com os trâmites da bolsa PDSE.

Aos colegas e amigos que fiz durante minha estadia no LNMD, Érika Bronze-Uhle, Douglas Leite, Marina da Silva, Mayler Martins, Juliana Floriano, Andrei Assis, Marcus Vismara, Pedro Xavier, Oswaldo Nunes Neto, Bruna Bregadiolli, David Fernandes, Luíz Gustavo Albano, Mirko Congiu e Hagos Tesfay, tanto pelas discussões científicas e cafezinhos, como pelo apoio pessoal e amizade. Agradeço imensamente a Deus por encontrar vocês em meu caminho.

Aos colegas e amigos do LFCT, Eliézer Oliveira e Rodrigo Ferreira com os quais também convivi bastante durante este período.

Aos colegas da TUE Murat Tesla, Andrea Massé e Sander Kersten com os quais tive o prazer de dividir sala no TPS.

Aos colegas e amigos da pós-graduação, com quem tive o prazer conviver durante a minha estadia no POSMAT.

Aos professores do Departamento de Física que muito auxiliaram em minha formação: André Malvezzi, Carlos Roberto Grandini, Edson Sardella, Elisabete Rubo, J. Humberto Silva, João Caluzi, Luís Vicente Scalvi, Momotaro Imaizumi, Neuza Battaglini, Pablo Venegas Urenda, Renato Ghiotto e Rosa Scalvi.

Aos meus amigos e familiares que tiveram tanta paciência e muito me incentivaram durante a minha caminhada.

Gostaria também de fazer um agradecimento muito especial e carinhoso para minhas professoras de ensino médio Marta Mie Ishibe Veiga e Rosângela Bortotti que despertaram minha curiosidade para a matemática e para as ciências em geral, e deste modo mostraram-me o caminho que eu seguiria em minha vida.

Por fim, a todos que direta e indiretamente me ajudaram na execução deste trabalho, expresso aqui o meu MUITO OBRIGADO!

*“We live in a society exquisitely dependent on science and technology, in which hardly anyone knows anything about science and technology.”*

Carl Sagan (1934 - 1996)

*“Both Religion and science require a belief in God. For believers, God is in the beginning, and for physicists He is at the end of all considerations... To the former He is the foundation, to the latter, the crown of the edifice of every generalized world view.”*

Max Planck (1858 - 1947)

# Resumo

Compostos orgânicos configuram atualmente materiais de grande interesse na confecção de dispositivos eletrônicos flexíveis e de baixo custo relativo. Devido a isso, um número crescente de trabalhos experimentais e teóricos vem sendo desenvolvido, visando avaliar suas promissoras propriedades opto-eletrônicas.

Na presente tese são descritos os resultados de uma série de estudos teóricos acerca de quatro temas desenvolvidos no Laboratório de novos materiais e dispositivos (FC-UNESP/Bauru), relacionados a propriedades espectroscópicas e estruturais de materiais orgânicos: *i*) estudo da alteração cromática induzida por raios gama em soluções de polímeros orgânicos para aplicações dosimétricas; *ii*) obtenção de parâmetros do Hamiltoniano de spin através de cálculos estrutura eletrônica para a interpretação de espectros de ressonância paramagnética eletrônica (RPE); *iii*) análise de propriedades estruturais de melaninas sintéticas; e *iv*) simulação e modelagem de espectros de ressonância magnética eletrônica detectada eletricamente (RMDE).

Com relação ao primeiro item, cálculos de estrutura eletrônica foram empregados a fim de se avaliar características estruturais, ópticas e associadas à reatividade de diferentes estruturas poliméricas, cujas propriedades dosimétricas têm sido reportadas. Os resultados obtidos permitem compreender as diferentes respostas induzidas pela radiação  $\gamma$  em cada sistema, e reforçam a hipótese de que espécies advindas da radiólise do solvente são responsáveis pelo efeito. Através da análise de características estruturais e de reatividade dos polímeros foi possível também estimar quais características seriam interessantes a fim de se obter sistemas mais sensíveis.

No segundo item, cálculos de estrutura eletrônica foram empregados no estudo de parâmetros de RPE, como fator  $g$  e constantes hiperfinas, de sub-estruturas de melanina e complexos metálicos de irídio. No estudo das melaninas, os parâmetros espectroscópicos foram avaliados para espécies aniônicas, catiônicas e radicalares de diferentes formas redox de sub-unidades deste composto. Os resultados obtidos sugerem a existência de dois grupos com fator  $g$  distintos, compatíveis com dados experimentais reportados na literatura. No estudo de complexos de irídio, distintas conformações de espécies carregadas e radicalares foram avaliadas. Os resultados obtidos sugerem que os sinais observados nestes materiais devem-se à presença de estruturas aniônicas distorcidas penta-coordenadas, compatíveis com a formação de estados tripleto não radiativos.

No que tange ao terceiro item, a análise de propriedades estruturais de derivados de melanina foi realizada através do cálculo de índices de reatividade de unidades monoméricas e diméricas deste material. Com base nos índices obtidos foi possível avaliar reações que ocorrem durante o processo de síntese de melaninas, e deste modo sugerir diferentes estruturas resultantes.

Por fim, com relação ao item *iv*) análises de fase de espectros de RMDE foram realizadas empregando-se duas abordagens distintas: circuito equivalente e solução de equações de *Drift-Diffusion*. Buscou-se principalmente avaliar detalhes acerca de sinais não nulos observados em

quadratura com o sinal principal. Os resultados obtidos permitem avaliar diferentes características do sinal de RMDE. Em geral, duas contribuições principais para a formação de sinais não nulos em quadratura foram observadas: uma associada a efeitos capacitivos e/ou recombinação e outra à dinâmica de distintas espécies ressonantes no dispositivo. A dependência dos sinais com diferentes parâmetros foi avaliada e discutida para ambas as abordagens.

**Palavras-Chave:** cálculo de estrutura eletrônica, parâmetros do Hamiltoniano de spin, polímeros conjugados, radiação ionizante, melaninas, complexos de irídio, ressonância paramagnética eletrônica, ressonância magnética detectada eletricamente, materiais orgânicos, processos de transporte, equação de *drift-diffusion*.

# *Abstract*

Nowadays, organic compounds define quite interesting materials for the production of flexible and low cost devices. In this sense, there is an increasing number of both theoretical and experimental papers reporting their promising optical and electronic properties.

Here we present the results of a series of theoretical studies regarding four distinct subjects developed at the “Laboratório de novos materiais e dispositivos” (FC-UNESP/Bauru) associated to optical and electronic properties of organic materials: *i*) study of color change induced by gamma rays in polymers solutions for dosimetric applications; *ii*) determination of spin Hamiltonian parameters by electronic structure calculations for the interpretation of electron paramagnetic resonance (EPR) spectra; *iii*) study of structural properties of synthetic melanins, and *iv*) modeling and simulation of electrically detected magnetic resonance spectra (EDMR).

Regarding the first item, electronic structure calculations were employed in order to evaluate structural, optical and reactivity features of different polymeric structures, whose dosimetric properties have been reported. The results allow us to better understand the distinct optical changes induced by  $\gamma$  radiation in each system, and reinforce the hypothesis that species arising from the solvent radiolysis are responsible for the effect. In addition, based on reactivity and structural features analysis some characteristics of promising materials for dosimetric applications were proposed.

In the second item, electronic structure calculations were employed to evaluate EPR parameters, as  $g$  factor and hyperfine constants, of melanin's sub-structures and iridium complexes. In the study of melanins, spectroscopic parameters were evaluated for anionic, cationic and free radical species for distinct redox forms of this compound. The results suggest the existence of two groups, with distinct  $g$  factors, consistent with experimental data reported in the literature. In the study of iridium complexes, distinct conformations of charged species and free radicals were evaluated. The results suggest that the signals observed in these materials are associated to the presence of penta-coordinated distorted anionic structures, compatible with non-radiative evolution of triplet states in these complexes.

Regarding the third item, the analysis of structural properties of melanin derivatives was accomplished by calculating reactivity indices of monomeric and dimeric units of this material. Based on the indices obtained it was possible to assess reactions occurring during the melanin's synthesis and thus, suggest different resulting structures for it.

Finally, regarding the item *iv*) the phase analysis of EDMR quadrature spectra were performed employing two distinct approaches: equivalent circuit and drift-diffusion equations. It was mainly evaluated details regarding non-zero signals observed in quadrature with the main signal. The results allow us to evaluate different characteristics of the EDMR signal. In general two major contributions to the formation of non-zero quadrature signals were observed: one associated to capacitive effects and the other to the dynamics of distinct resonant species into the device. The dependence of the signals with different parameters were also evaluated and

discussed for both the approaches.

**Keywords:** electronic structure calculation, spin Hamiltonian parameters, conjugated polymers, ionizing radiation, melanins, iridium complexes, electron paramagnetic resonance, electrically detected magnetic resonance, organic materials, transport process, drift-diffusion equation.

## *Lista de Figuras*

- 1.1 Espectro de absorção óptica experimental do MEH-PPV em diferentes solventes, antes (linhas pontilhadas) e após a irradiação (linhas cheias) (Figura adaptada de (BRONZE-UHLE et al., 2012)). . . . . p. 7
- 1.2 Espectro de absorção óptica experimental do MEH-PPV: a) filme fino, b) em solução de clorofórmio (0,05 mg/ml); amostras não irradiadas e após a irradiação. (Figura adaptada de (SILVA et al., 2005)) . . . . . p. 8
- 1.3 Estrutura básica dos polímeros Poly-CyC, PPP, PPP-Br e Pt-DEBP. . . . . p. 9
- 1.4 Espectro de absorção óptica do polímero PPP em clorofórmio antes e após a irradiação com raios  $\gamma$  (adaptada de (BATAGIN-NETO et al., 2013)). . . . . p. 11
- 1.5 Espectro de absorção óptica do corante polimerizado Poly-CyC em clorofórmio antes e após a irradiação com raios  $\gamma$  (adaptada de (BATAGIN-NETO et al., 2013)). . . . . p. 12
- 1.6 Espectro de absorção e emissão do polímero Pt-DEBP em clorofórmio antes e após a irradiação com raios  $\gamma$  (adaptada de (BATAGIN-NETO et al., 2011)). p. 13
- 1.7 Índice de reatividade de radicais sobre a cadeia do MEH-PPV. . . . . p. 16
- 1.8 Mecanismo de degradação do polímero MEH-PPV em solução de clorofórmio induzida pela radiação ionizante (adaptada da referência (BRONZE-UHLE et al., 2011)). . . . . p. 16
- 1.9 Átomos envolvidos na definição dos ângulos diedrais alterados randomicamente para o estudo conformacional da cadeia principal dos polímeros PPP e Pt-DEBP. . . . . p. 20
- 1.10 Estrutura básica de repetição do PPP. . . . . p. 31
- 1.11 Gráfico do calor de formação dos 50 confôrmeros obtidos via DM do monômero do PPP. . . . . p. 32

1.12	Estrutura dos monômeros do PPP que apresentaram valores do calor de formação relativamente altos (estrutura 27) e baixos (estruturas 32, 35, 37 e 39).	p. 33
1.13	Estrutura do dímero do PPP e representação dos anéis cujos ângulos diedrais foram avaliados. . . . .	p. 34
1.14	Calor de formação dos dímeros do PPP em função dos ângulos diedrais entre anéis adjacentes das estruturas otimizadas. . . . .	p. 35
1.15	Distribuição percentual dos ângulos diedrais observados nos dímeros do PPP após a otimização . . . . .	p. 35
1.16	Estrutura dimérica considerada no estudo estrutural do polímero Pt-DEBP. . .	p. 37
1.17	Calor de formação dos dímeros do Pt-DEBP em função dos ângulos diedrais entre anéis e os grupos Pt-(PBU <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> adjacentes das estruturas otimizadas. . . .	p. 38
1.18	Estrutura otimizada do monômero do Poly-CyC através da abordagem de otimização 01. . . . .	p. 39
1.19	Estrutura otimizada do monômero do Poly-CyC através da abordagem de otimização 02. . . . .	p. 40
1.20	Estrutura otimizada do monômero do Poly-CyC através da abordagem de otimização 03. . . . .	p. 41
1.21	Evolução do espectro de absorção de oligômeros do polímero MEH-PPV: a) espectros teóricos obtidos para oligômeros com diferentes comprimentos; b) alteração da posição do pico principal do espectro de absorção em função do número de unidades de repetição e ajuste obtido segundo a Equação (1.13). . .	p. 43
1.22	Evolução do espectro de absorção de oligômeros do polímero PPP: a) espectros teóricos obtidos para oligômeros com diferentes comprimentos; b) alteração da posição do pico principal do espectro de absorção em função do número de unidades de repetição e ajuste obtido segundo a Equação (1.13). . .	p. 44
1.23	Evolução do espectro de absorção de oligômeros do <i>dye</i> polimerizado Poly-CyC: a) espectros teóricos obtidos para oligômeros com diferentes comprimentos; b) alteração da posição do pico principal do espectro de absorção em função do número de unidades de repetição e ajuste obtido segundo a Equação (1.13). . . . .	p. 44
1.24	Evolução do espectro de absorção de oligômeros do Pt-DEBP. . . . .	p. 45

- 1.25 Índices de Fukui calculados através da População de Mulliken sobre os átomos do heptâmero do PPP: a)  $f^+$ , b)  $f^-$  e c)  $f^0$ . . . . . p. 47
- 1.26 Índices de Fukui calculados através da População de Mulliken sobre os átomos do octâmero do Poly-CyC: a)  $f^+$ , b)  $f^-$  e c)  $f^0$ . . . . . p. 48
- 1.27 Índices de Fukui calculados através da População de Mulliken sobre os átomos do pentâmero do Pt-DEBP: a)  $f^+$ , b)  $f^-$  e c)  $f^0$ . . . . . p. 48
- 1.28 a) Simulação da variação do espectro de absorção óptica do polímero MEH-PPV induzida pela alteração da população de subestruturas de maior extensão; b) Espectros de absorção experimentais adaptados de (SILVA et al., 2005). p. 52
- 1.29 Simulação da variação do espectro de absorção óptica do polímero Poly-CyC induzida pela alteração da população de subestruturas de maior extensão; b) Espectros de absorção experimentais adaptados de (BATAGIN-NETO et al., 2013). . . . . p. 52
- 1.30 a) Simulação da variação do espectro de absorção óptica do polímero PPP induzida pela alteração da população de subestruturas de maior extensão; b) Espectros de absorção experimentais adaptados de (BATAGIN-NETO et al., 2013). . . . . p. 53
- 1.31 Diagrama simplificado de *ligand field-splitting* dos orbitais *d* da platina em um complexo planar. Por convenção, o eixo *z* é perpendicular ao plano do complexo e as ligações metal-ligante se encontram ao longo dos eixos *x* e *y* (WILLIAMS, 2007). . . . . p. 54
- 1.32 Diagrama simplificado das alterações dos níveis de energia induzidas pela interação Pt-Pt de complexos planares (WILLIAMS, 2007). . . . . p. 55
- 1.33 Estrutura proposta para um polímero com interessantes propriedades dosimétricas. . . . . p. 56
- 1.34 Dependência dos deslocamentos observados para diferentes soluções de MEH-PPV com parâmetros dos solventes. . . . . p. 58

- 2.1 Representação esquemática da medida de RPE realizada de duas formas diferentes: a) *frequency-sweep*: mantendo-se constante o campo magnético externo aplicado,  $B_0$ , e varrendo-se a frequência de micro-onda  $\nu$ ; b) *field-sweep*: mantendo-se a frequência de micro-onda fixa,  $\nu_0$ , e varrendo-se o campo magnético externo  $B$ . A ressonância é esperada ocorrer, respectivamente, nas condições  $\nu = \nu_0$  e  $B = B_0$ . . . . . p. 64
- 2.2 Componentes da interação hiperfina: a) distribuição radial de funções de onda hidrogenoides nas proximidades do núcleo, atômico associada com a interação de contato; b) representação esquemática da interação dipolar entre os momentos magnéticos eletrônico e nuclear (WEIL; BOLTON, 2007). . . . . p. 66
- 2.3 Exemplos de interações hiperfinas e espectros resultantes: a) interação hiperfina com núcleos que apresentam  $m_I = \frac{1}{2}$ ; b) interação hiperfina com núcleos que apresentam  $m_I = 1$ . A linha pontilhada representa a transição esperada na ausência de interações hiperfinas (adaptada de (WEIL; BOLTON, 2007)). . . . . p. 66
- 2.4 Estruturas atualmente mais aceitas de derivados de melanina: a) unidades básicas de repetição e b) estrutura macromolecular (ZAJAC et al., 1994). . . . . p. 68
- 2.5 Estruturas dos oligômeros de melanina derivados do DHI (adaptada de (ITO et al., 2011)). . . . . p. 69
- 2.6 Estruturas dos oligômeros de melanina derivados do DHICA (adaptada de (ITO et al., 2011)). . . . . p. 69
- 2.7 Alterações das características espectroscópicas de RPE de melaninas pela variação do pH. *Parte superior*: melaninas no estado sólido em forma de pastilhas, obtidas de soluções com diferentes pH (MOSTERT et al., 2013); *Parte inferior*: suspensões aquosas de melaninas (CHIO; HYDE; SEALY, 1982) . . . . . p. 71
- 2.8 Estruturas monoméricas propostas para melaninas sintetizadas em DMSO (adaptada de (BRONZE-UHLE et al., 2013)). . . . . p. 73
- 2.9 Estruturas monoméricas de melanina estudadas. . . . . p. 74
- 2.10 Índices de Fukui condensados aos átomos calculados para os monômeros DHI. Na primeira linha são apresentadas as estruturas dos compostos onde as cores representam diferentes átomos. Nas demais linhas as cores representam a reatividade de cada sítio. . . . . p. 78

- 2.11 Índices de Fukui condensados aos átomos calculados para os monômeros DHICA. Na primeira linha são apresentadas as estruturas dos compostos onde as cores representam diferentes átomos. Nas demais linhas as cores representam a reatividade de cada sítio. . . . . p. 78
- 2.12 Numeração empregada na análise dos índices de maciez local. . . . . p. 80
- 2.13 Estruturas diméricas mais prováveis obtidas do cálculo de índices de reatividade de melaninas em água. . . . . p. 83
- 2.14 Numeração empregada na análise dos dímeros de melanina. . . . . p. 84
- 2.15 Índices de Fukui condensados aos átomos calculados para os dímeros 2-5'. . . p. 85
- 2.16 Índices de Fukui condensados aos átomos calculados para os dímeros 2-5' (continuação). . . . . p. 86
- 2.17 Índices de Fukui condensados aos átomos calculados para os dímeros homoestruturados 2-2'. . . . . p. 88
- 2.18 Índices de Fukui condensados aos átomos calculados para os dímeros heteroestruturados 2-2'. . . . . p. 89
- 2.19 Distribuição do fator  $g$  de estruturas monoméricas de melanina: *i*) radicalares, *ii*) carregadas negativamente e *iii*) carregadas positivamente, obtidas numa abordagem DFT/B3LYP/6-31G\*\*. As linhas tracejadas indicam os valores médios do fator  $g$  de cada estrutura, obtidos através da Equação (2.11). . . . . p. 92
- 2.20 Distribuição do fator  $g$  de estruturas monoméricas de melanina: *i*) radicalares, *ii*) carregadas negativamente e *iii*) carregadas positivamente, obtidas numa abordagem DFT/PBE0/6-31G\*\*. As linhas tracejadas indicam os valores médios do fator  $g$  de cada estrutura, obtidos através da Equação (2.11). . . . . p. 93
- 2.21 Afinidade eletrônica e potencial de ionização das estruturas monoméricas da melanina. . . . . p. 95
- 2.22 Numeração adotada para os átomos nos quais uma interação hiperfina apreciável é esperada nas estruturas DHI e DHICA. . . . . p. 96
- 2.23 a) Representação esquemática da disposição energética de orbitais  $d$  em um campo octaedral; b) Representação de transições MC, MLCT e LC; c) Transições eletrônicas envolvendo estados excitados (adaptada de (FLAMIGNI et al., 2007)). . . . . p. 104

- 2.24 Estruturas dos complexos de irídio e matrizes consideradas no estudo experimental de Assis (2012). . . . . p. 106
- 2.25 Espectro de RPE dos complexos FIrpic e Irppy<sub>3</sub> nas matrizes PMMA e PS e respectiva taxa de decaimento da amplitude do sinal em função do tempo após a interrupção da foto-excitação (343 K) (adaptada de (ASSIS, 2012)). . . p. 106
- 2.26 Diferentes mecanismos possivelmente associados com a origem do sinal de RPE em complexos de irídio dissolvidos em matrizes poliméricas: *i*) transferência de carga matriz-complexo (ou complexo-matriz); *ii*) descomplexação de ligantes induzida pela irradiação e seguida da estabilização pela matriz; *iii*) rotação de ligantes (adaptada de (SAJOTO et al., 2009)); *iii*) geração de espécies reativas de oxigênio. . . . . p. 110
- 2.27 Representação esquemática da estrutura dos diferentes isômeros dos complexos Irppy<sub>3</sub> e FIrpic. . . . . p. 111
- 2.28 Densidade de spin sobre a estrutura otimizada dos diferentes isômeros dos complexos FIrpic e Irppy<sub>3</sub> das espécies aniônicas e catiônicas (superfícies em azul). . . . . p. 113
- 2.29 Constantes de acoplamento hiperfino relativos aos átomos de H, N e Ir, obtidas de cálculos de estrutura eletrônica do isômero 01 do complexo FIrpic carregado positiva e negativamente. . . . . p. 116
- 2.30 Constantes de acoplamento hiperfino relativos aos átomos de H, N e Ir, obtidas de cálculos de estrutura eletrônica do isômero 02 do complexo FIrpic carregado positiva e negativamente. . . . . p. 117
- 2.31 Constantes de acoplamento hiperfino relativos aos átomos de H, N e Ir, obtidas de cálculos de estrutura eletrônica do isômero 03 do complexo FIrpic carregado positiva e negativamente. . . . . p. 117
- 2.32 Constantes de acoplamento hiperfino relativos aos átomos de H, N e Ir, obtidas de cálculos de estrutura eletrônica do isômero 04 do complexo FIrpic carregado positiva e negativamente. . . . . p. 118
- 2.33 Constantes de acoplamento hiperfino relativos aos átomos de H, N e Ir, obtidas de cálculos de estrutura eletrônica do isômero *fac* do complexo Irppy<sub>3</sub> carregado positiva e negativamente. . . . . p. 118

- 2.34 Constantes de acoplamento hiperfino relativos aos átomos de H, N e Ir, obtidas de cálculos de estrutura eletrônica do isômero *mer* do complexo Irppy<sub>3</sub> carregado positiva e negativamente. . . . . p. 119
- 2.35 Constantes de acoplamento hiperfino relativos aos átomos de H, N e Ir, obtidas de cálculos de estrutura eletrônica das estruturas Irppy<sub>2</sub>· (otmz) e Irppy<sub>2</sub>· (n-otmz). . . . . p. 120
- 2.36 Constantes de acoplamento hiperfino relativos aos átomos de H e N obtidos de cálculos de estrutura eletrônica do sub-produto ppy·. . . . . p. 120
- 2.37 Variação do calor de formação das estruturas neutras e carregadas de Irppy<sub>3</sub> após descomplexação e rotação de um dos anéis ligantes. . . . . p. 121
- 2.38 Confôrmeros de interesse obtidos do estudo de barreira de torção do complexo Irppy<sub>3</sub> carregado positiva e negativamente. . . . . p. 122
- 2.39 Constantes de acoplamento hiperfino relativos aos átomos de H, N e Ir, obtidas de cálculos de estrutura eletrônica das espécies Irppy<sub>3</sub>-rot<sub>fac</sub><sup>-</sup>(A) e Irppy<sub>3</sub>-rot<sub>fac</sub><sup>-</sup>(B). . . . . p. 123
- 2.40 Densidade de spin sobre as espécies Irppy<sub>3</sub>-rot<sub>fac</sub><sup>-</sup>(A) e Irppy<sub>3</sub>-rot<sub>fac</sub><sup>-</sup>(B). . . . . p. 124
- 2.41 Níveis de energia dos compostos considerados. Linhas tracejadas representam níveis de energia tripleto (GRAVES, 1972; BURKHART et al., 1989; HOFBECK; YERSIN, 2010; NIU et al., 2012). . . . . p. 126
- 3.1 Processo de recombinação e *hopping* dependentes do spin em materiais orgânicos e inorgânicos. O parâmetro *U* define a “penalização” de energia devida à formação de sítios duplamente ocupados (adaptação de (SCHNEGG et al., 2012)). . . . . p. 131
- 3.2 Processo de recombinação dependente do spin (adaptação de (BRANDT et al., 2004)). . . . . p. 133
- 3.3 Representação esquemática da operação realizada em um amplificador *Lock-in* de dois canais para detecção sensível à fase. . . . . p. 134
- 3.4 Rotação do ângulo de detecção e consequente redução da projeção do sinal em *Y*. a) Sinais obtidos nos canais *X* e *Y* considerando-se o referencial *R*; b) Sinais obtidos nos canais *X'* e *Y'* considerando-se o referencial *R'*. . . . . p. 135

- 3.5 Representação esquemática do sinal de RMDE oriundo de duas LRs respondendo com diferentes fases à modulação. . . . . p. 136
- 3.6 Resultado obtido por Dersch *et al.* para amostras de silício amorfo. Note-se que o sinal obtido a  $0^\circ$ , com relação à referência, é claramente composto por mais de uma componente. A análise do sinal em ângulos de detecção próximos a  $90^\circ$  permite a separação de pelo menos duas componentes, atribuídas ao tunelamento de elétrons trapeados em estados de cauda (*tail states*) para os defeitos profundos (*dangling bonds*) e à termalização de buracos presentes em estados de cauda para estados *dangling bonds* duplamente ocupados. . . . p. 137
- 3.7 a) Circuito equivalente proposto para a análise do sinal de RMDE; b) Simplificação empregada para a solução do circuito. . . . . p. 143
- 3.8 Representação esquemática do efeito da modulação no sinal da ressonância. . p. 145
- 3.9 Elementos considerados e correntes relevantes para a solução da equação do circuito. . . . . p. 145
- 3.10 Método de discretização do sistema em estudo. . . . . p. 149
- 3.11 Representação esquemática da metodologia empregada para a determinação da densidade de carga próxima ao eletrodo (exemplo da injeção de buracos). . p. 153
- 3.12 Representação esquemática das componentes consideradas na simulação do efeito da ressonância e modulação nas parâmetros  $R_L$  e  $\mu_k^0$ . . . . . p. 157
- 3.13 Representação esquemática da forma como os cálculos de SSA foram realizados. A linha vermelha representa a resposta DC do parâmetro dependente do campo magnético e a linha azul representa as variações das amplitudes de modulação em cada região do espectro. . . . . p. 157
- 3.14 Sinais obtidos da multiplicação da resposta modulada da amostra e do sinal de referência empregado na modulação: a) canal X; b) canal Y e c) origem do sinal não nulo  $OP_{var}$  obtido após a integração do sinal em Y (especialmente em baixas frequências). . . . . p. 160
- 3.15 Sinais  $OP_{var}$  obtidos em diferentes frequências. . . . . p. 160
- 3.16 Influência dos parâmetros  $\Delta H_{res}$  e  $\Delta\phi$  no espectro de RMDE obtido pela abordagem CE. . . . . p. 162

- 3.17 Influência do parâmetro  $H_{res}$  no espectro de RMDE, avaliada através da abordagem CE. . . . . p. 163
- 3.18 Influência do parâmetro  $\phi$  no espectro de RMDE obtido pela abordagem CE. p. 163
- 3.19 Influência do parâmetro  $\Delta H_{1/2}$  no espectro de RMDE obtido pela abordagem CE. Para a observação do sinal em  $Y$  considerou-se  $\Delta\phi = 1^\circ$  em todos os casos apresentados. . . . . p. 164
- 3.20 Influência do parâmetro  $\alpha$  no espectro de RMDE obtido pela abordagem CE. p. 165
- 3.21 Influência de efeitos capacitivos no espectro de RMDE obtido pela abordagem CE (sinais normalizados com relação a  $X$ ). . . . . p. 166
- 3.22 Comparação das densidades de correntes e perfil de recombinação obtidos através do software desenvolvido com valores publicados por Schmeits (2007). p. 168
- 3.23 Comparação das densidades de portadores DC e AC obtidos através do software desenvolvido (empregando-se diferentes taxas de recombinação) com valores publicados por Schmeits (2007). . . . . p. 169
- 3.24 Cálculo da capacitância dos dispositivos avaliados por Schmeits empregando-se diferentes pré-fatores ( $R_L$ ) nas taxas de recombinação. . . . . p. 170
- 3.25 Circuito modelo considerado nos cálculos. . . . . p. 170
- 3.26 Representação esquemática das respostas DC das mobilidades e da recombinação em função do campo magnético aplicado. . . . . p. 171
- 3.27 Sinais obtidos da análise de SSA relativos às componentes IP (canal X) e OP (canal Y) do dispositivo 01 ( $\mu_n^0 = \mu_p^0 = 1 \times 10^{-10} m^2/V.s$ ) empregando-se diferentes frequências de modulação. . . . . p. 173
- 3.28 Sinais obtidos da análise de SSA relativos às componentes IP (canal X) e OP (canal Y) do dispositivo 02 ( $\mu_n^0 = \mu_p^0 = 1 \times 10^{-12} m^2/V.s$ ) empregando-se diferentes frequências de modulação. . . . . p. 175
- 3.29 Sinais obtidos da análise de SSA relativos às componentes IP (canal X) e OP (canal Y) do dispositivo 03 ( $\mu_n^0 = 1 \times 10^{-11}$  e  $\mu_p^0 = 1 \times 10^{-12} m^2/V.s$ ) empregando-se diferentes frequências de modulação. . . . . p. 177
- 3.30 Comparação dos sinais obtidos no canal  $Y$  para os dispositivos 03 e 03' para diferentes valores de  $f_{mod}$ . . . . . p. 178

- 3.31 Esquema hipotético de um sinal composto de 3 componentes para a exemplificação simplificada de características do sinal obtido do experimento de RMDE. . . . . p. 179
- 3.32 *a)* Representação da posição dos sinais em  $X$  dos distintos PDSs. *b)* Esquema simplificado da formação do sinal observado no canal  $Y$  em função dos componentes com maior projeção no eixo rotacionado  $Y'$ . . . . . p. 179
- 3.33 Sinais obtidos da análise de SSA relativos às componentes IP (canal  $X$ ) e OP (canal  $Y$ ) do dispositivo 04 empregando-se diferentes frequências de modulação. . . . . p. 182
- 3.34 Sinais obtidos da análise de SSA relativos às componentes IP (canal  $X$ ) e OP (canal  $Y$ ) do dispositivo 04' empregando-se diferentes frequências de modulação. . . . . p. 182
- 3.35 Comparação dos sinais obtidos no canal  $Y$  para os dispositivos 04 e 04' para diferentes frequências de modulação. . . . . p. 183
- 3.36 Comparação dos sinais obtidos no canal  $Y$  para o dispositivo 02 para diferentes tensões DC. . . . . p. 184
- 3.37 Comparação dos sinais obtidos no canal  $Y$  para o dispositivo 03 para diferentes tensões DC. . . . . p. 184
- 3.38 *a)* Módulos normalizados da impedância referentes aos dispositivos 01-04 em função da frequência de modulação da tensão. *b)* Variação relativa da amplitude do sinal de RMDE, observado no canal  $X$ , em função da frequência de modulação da recombinação e mobilidades . . . . . p. 186
- 3.39 Mudança observada no sinal do canal  $Y$  para os dispositivos 03 e 04, empregando-se diferentes frequências de modulação. . . . . p. 187
- 3.40 *a)* Espectro de impedância de cada dispositivo analisado. *b)* Destaque às regiões de interesse; pontos coloridos determinam os valores de  $-Z''$  obtido para as frequências nas quais os espectros de RMDE foram calculados. . . . . p. 188
- 3.41 Análise das capacitâncias dos dispositivos 02 (*a*) e 03 (*b*) obtidas considerando-se diferentes tensões DC. As regiões de interesse são apresentadas em detalhe nos gráficos; os pontos em azul representam as frequências nas quais os espectros de RMDE foram calculados . . . . . p. 188

# *Lista de Tabelas*

- 1.1 Comparação entre as propriedades dos confôrmeros de estruturas monoméricas do PPP. . . . . p. 32
- 1.2 Ângulo médio entre os anéis da estrutura principal de dímeros do PPP. . . . . p. 34
- 1.3 Ângulo médio entre anéis e os grupos Pt-(PBU<sub>3</sub>)<sub>2</sub> adjacentes da estrutura principal de dímeros do Pt-DEBP. . . . . p. 37
- 1.4 Desvio quadrático médio das estruturas otimizadas pelos métodos semiempíricos em relação às conformações obtidas pelo DFT nas diferentes abordagens. p. 40
- 1.5 Posições do pico principal do espectro de absorção teórico da unidade monomérica do Poly-CyC, obtidas através de distintas metodologias e diferentes abordagens de otimização. . . . . p. 42
- 1.6 Parâmetros de ajuste obtidos das curvas de evolução dos espectros de absorção dos polímeros MEH-PPV, PPP, Poly-CyC e Pt-DEBP. . . . . p. 45
- 1.7 Parâmetros dos solventes associados à alteração do espectro de absorção UV-Vis de soluções de MEH-PPV. . . . . p. 58
- 2.1 Prováveis átomos envolvidos na reação das unidades monoméricas A e B, seguindo o princípio HSAB: i)  $s_{i,A}^0$  e  $s_{i,B}^0$ . . . . . p. 80
- 2.2 Prováveis átomos envolvidos na reação das unidades monoméricas A e B, seguindo o princípio HSAB: ii)  $s_{i,A}^+$  e  $s_{i,B}^-$ . . . . . p. 81
- 2.3 Prováveis átomos envolvidos na reação das unidades monoméricas A e B, seguindo o princípio HSAB: iii)  $s_{i,A}^-$  e  $s_{i,B}^+$ . . . . . p. 82
- 2.4 Valor médio do fator g de estruturas monoméricas de melanina, obtidas através dos métodos DFT/B3LYP/6-31G\*\* e DFT/PBE0/6-31G\*\*. . . . . p. 91
- 2.5 Valores médios das constantes de acoplamento hiperfino dos átomos de hidrogênio e nitrogênio das estruturas monoméricas DHI, obtidos através da abordagem DFT/B3LYP/EPRII. . . . . p. 97

2.6	Valores médios das constantes de acoplamento hiperfino dos átomos de hidrogênio e nitrogênio das estruturas monoméricas DHICA, obtidos através da abordagem DFT/B3LYP/EPRII. . . . .	p. 97
2.7	Valores de fator $g$ obtidos para diferentes estruturas dos dímeros 2-5' através de abordagens ROKS/B3LYP/6-31G** e ROKS/PBE0/6-31G**. . . . .	p. 99
2.8	Valores de fator $g$ obtidos para diferentes estruturas dos dímeros 2-2' através de abordagens ROKS/B3LYP/6-31G** e ROKS/PBE0/6-31G**. . . . .	p. 100
2.9	Parâmetros experimentais de RPE obtidos para diferentes combinações complexo/matriz. . . . .	p. 107
2.10	Energia de ativação estimada para as diferentes combinações complexo/matriz.	p. 108
2.11	Valores de fator $g$ obtidos de cálculos de estrutura eletrônica dos isômeros do complexo Flrpic carregados positiva e negativamente. . . . .	p. 114
2.12	Valores de fator $g$ obtidos de cálculos de estrutura eletrônica dos isômeros do complexo Irppy <sub>3</sub> carregados positiva e negativamente. . . . .	p. 115
2.13	Valores de fator $g$ obtidos de cálculos de estrutura eletrônica dos sub-produtos da descomplexação Irppy <sub>2</sub> · (otnz), Irppy <sub>2</sub> · (n-otnz) e ppy·, empregando-se os funcionais B3LYP e PBE0. . . . .	p. 121
2.14	Valores de fator $g$ obtidos de cálculos de estrutura eletrônica das estruturas otimizadas dos complexos Irppy <sub>3</sub> -rot <sub>fac</sub> <sup>-</sup> (A) e Irppy <sub>3</sub> -rot <sub>fac</sub> <sup>-</sup> (B), empregando-se os funcionais B3LYP e PBE0. . . . .	p. 123
3.1	Parâmetros empregados na simulação dos sinais de RMDE pela abordagem de circuito equivalente (vide Figura 3.9). . . . .	p. 159
3.2	Parâmetros empregados na análise da influência da presença de linhas com diferentes características espectroscópicas nos sinais de RMDE, obtidos pela abordagem CE. . . . .	p. 162
3.3	Parâmetros empregados na simulação dos sinais de RMDE pela abordagem EDD-SSA: Influência da mobilidade e frequência de modulação. . . . .	p. 172
3.4	Parâmetros empregados na simulação dos sinais de RMDE pela abordagem EDD-SSA: Influência dos eletrodos. . . . .	p. 181

## *Lista de símbolos*

<i>AC</i>	<i>Alternating current</i> (corrente alternada)
<i>AI</i>	<i>Ab Initio</i>
<i>AM1</i>	Austin Model 1 (modelo semiempírico)
<i>B3LYP</i>	Funcional DFT híbrido ( <i>funcional de energia de troca de 3 parâmetros sugerida por Becke com correção da energia de correlação por gradientes proposta por Lee–Yang–Parr</i> )
<i>CCE</i>	Comprimento de conjugação efetivo
<i>CCR</i>	<i>Carbon-centered radicals</i> (radicais centrados sobre carbono)
<i>CE</i>	Circuito equivalente
<i>CIS</i>	<i>Configuration Interaction Singles</i> (interação de configurações de excitação simples)
<i>COSMO</i>	<i>Conductor-like Screening Model</i> (modelo de blindagem similar a condutores)
<i>DC</i>	Direct current (corrente contínua)
<i>DFT</i>	<i>Density Functional Theory</i> (teoria do funcional da densidade)
<i>DGE</i>	Distribuição gaussiana de estados
<i>DM</i>	Dinâmica molecular
<i>DMSO</i>	Dimetilsulfóxido
<i>D-melanina</i>	Melanina sintetizada em dimetilsulfóxido.
<i>DPC</i>	Distorcida penta-coordenada (estrutura)
<i>EA</i>	Eletroafinidade
<i>ECM</i>	Efeitos de campo magnético

<i>EDD</i>	Equação de <i>Drift-Diffusion</i> (difusão guiada pelo campo elétrico e gradiente de concentração)
<i>EF</i>	Estado fundamental
<i>EM</i>	Equação mestre
<i>ESP</i>	<i>Electrostatic Potential</i> (potencial eletrostático)
<i>FB</i>	Fator de Boltzmann
<i>FIrpic</i>	Bis-(3,5-difluór-2-(2-piridil)fenil)-(2carboxipiridil) irídio III
<i>HF</i>	Hartree-Fock
<i>HS</i>	Hamiltoniano de spin
<i>HSAB</i>	<i>Hard and Soft Acids and Basis</i> (ácidos e bases duros e macios)
<i>HOMO</i>	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> (orbital molecular ocupado de mais alta energia)
<i>H-melanina</i>	Melanina sintetizada em água.
<i>IFCA</i>	Índices de Fukui Condensados sobre os Átomos
<i>Irppy3</i>	Tris(2-fenilpiridina) irídio
<i>L-DOPA</i>	L-3,4-dihidroxifenil-alanina
<i>MG</i>	Método de Gummel
<i>MN</i>	Método de Newton
<i>KSM</i>	Kaplan-Solomon-Mott (modelo)
<i>LED</i>	<i>Light emitting diode</i> (diodo emissor de luz)
<i>LUMO</i>	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> (orbital molecular desocupado de mais baixa energia)
<i>LC</i>	<i>Ligand centered</i> (centrado sobre o ligante - estado)
<i>MC</i>	<i>Metal-centered</i> (centrado sobre o metal - estado)
<i>MCC</i>	Monte Carlo cinético

<i>MEH-PPV</i>	Poli[2-metóxi,5-(2'etil-hexiloxi)-p-fenilenovinileno]
<i>MLCT</i>	<i>Metal-to-ligand charge transfer</i> (transferência de carga do metal para o ligante)
<i>MP</i>	Métodos percolativos
<i>OLED</i>	<i>Organic light emitting diode</i> (diodo orgânico emissor de luz)
<i>PBE0</i>	Funcional DFT Híbrido (funcional Perdew, Burke and Ernzerhof hibridizado: 25% troca e 75% correlação)
<i>PCM</i>	<i>Polarizable continuum model</i> (modelo contínuo polarizável)
<i>PDS</i>	Processos dependentes do spin
<i>PFO</i>	Poli(9,9-dioctilfluoreno-2,7-dil)
<i>PI</i>	Potencial de ionização
<i>PM3</i>	<i>Parametric Method 3</i> (método semiempírico parametrizado número 3)
<i>PM6</i>	<i>Parametric Method 6</i> (método semiempírico parametrizado número 6)
<i>PMMA</i>	Polimetil-metacrilato
<i>Poly-CyC</i>	Corante polimerizado poli 1-etil-2-[3-(1-etil-1,3-dihidro-3,3-dimetil-2H-indol-2-ilideno)-1-propenil]-3,3-dimetil-3H-indol perclorato
<i>PPP</i>	Poli[2,5-bis(3-(N,N-dietilamônio)-1-oxopropil)-1,4-fenileno]-alt-1,4-fenileno
<i>PPP-Br</i>	Poli [2,5-bis(3-(N,N-brometo de dietilamônio)-1-oxopropil)-1,4- fenileno]-alt-1,4-fenileno
<i>PS</i>	Poliestireno
<i>RHF</i>	<i>Restricted Hartree-Fock</i> (Hartree-Fock restrito)
<i>RKS</i>	<i>Restricted Kohn-Sham</i> (Kohn-Sham restrito)
<i>ROKS</i>	<i>Restricted Open-shell Kohn-Sham</i> (Kohn-Sham restrito de camada aberta)
<i>RPE</i>	Ressonância Paramagnética Eletrônica
<i>RMDE</i>	Ressonância Magnética Detectada Eletricamente
<i>RMDO</i>	Ressonância Magnética Detectada Opticamente

<i>RMSD</i>	<i>Root-Mean-Square Deviation</i> (desvio quadrático médio)
<i>ROS</i>	<i>Reactive Oxygen Species</i> (espécies reativas de oxigênio)
<i>SFR</i>	<i>Semiquinone Free Radicals</i> (radicais livres de semiquinonas)
<i>SG</i>	Aproximação de Scharfetter-Gummel
<i>SSA</i>	<i>Small signal analysis</i> (análise de sinais sinusoidais perturbativos)
<i>TD-DFT</i>	<i>Time Dependent Density Functional Theory</i> (teoria do funcional da densidade dependente do tempo)
<i>UHF</i>	<i>Unrestricted Hartree-Fock</i> (Hartree-Fock irrestrito)
<i>UKS</i>	<i>Unrestricted Kohn-Sham</i> (Kohn-Sham irrestrito)
<i>UV/Vis</i>	Ultravioleta/Visível (espectro)
<i>X3LYP</i>	Funcional híbrido estendido, para a descrição de interações não ligadas, de Xu e Goddard
<i>ZINDO/S</i>	<i>Zerner's Intermediate Neglect of Differential Overlap - Spectroscopy</i> (parametrização sugerida por Zerner para o método semiempírico INDO)
<i>ZORA</i>	<i>Zeroth-Order Regular Approximation</i> (correção relativística de ordem zero)

# *Sumário*

<b>Motivação geral do estudo</b>	p. 1
<b>1 Alteração cromática induzida por raios gama em soluções de polímeros orgânicos para aplicações dosimétricas</b>	p. 5
1.1 Introdução . . . . .	p. 5
1.1.1 Polímeros como dosímetros de radiação ionizante . . . . .	p. 5
1.1.2 Propriedades dosimétricas dos polímeros PPP, PPP-Br, Poly-CyC e Pt-DEBP em solução . . . . .	p. 10
1.1.3 Mecanismo de alteração cromática proposto para o polímero MEH-PPV em solução de clorofórmio . . . . .	p. 14
1.2 Metodologia . . . . .	p. 17
1.2.1 Otimização de geometria . . . . .	p. 17
1.2.2 Estudo de Reatividade . . . . .	p. 22
1.2.3 Cálculo do espectro de absorção óptica . . . . .	p. 27
1.3 Resultados e Discussões . . . . .	p. 30
1.3.1 Estudo estrutural . . . . .	p. 30
1.3.2 Propriedades ópticas . . . . .	p. 42
1.3.3 Índices de reatividade . . . . .	p. 46
1.3.4 Análise da variação do espectro de absorção óptica dos polímeros, induzida pela redução do comprimento de conjugação e incorporação de radicais . . . . .	p. 49
1.3.5 Considerações acerca dos polímeros . . . . .	p. 53
1.3.6 Considerações acerca dos solventes . . . . .	p. 56

1.4	Conclusões relativas ao tema . . . . .	p. 59
<b>2</b>	<b>Obtenção de parâmetros do Hamiltoniano de spin através de cálculos estrutura eletrônica para a interpretação de espectros de RPE</b>	<b>p. 61</b>
2.1	Motivação . . . . .	p. 61
2.1.1	Conceitos básicos de Ressonância Paramagnética Eletrônica . . . . .	p. 62
2.2	Características estruturais e distribuição do fator g de melaninas sintéticas . . . . .	p. 67
2.2.1	Introdução . . . . .	p. 67
2.2.2	Metodologia . . . . .	p. 73
2.2.3	Resultados e Discussões . . . . .	p. 77
2.2.4	Conclusões relativas ao tema . . . . .	p. 101
2.3	Análise de parâmetros do Hamiltoniano de spin dos compostos Flrpic e Irppy <sub>3</sub>	p. 103
2.3.1	Introdução . . . . .	p. 103
2.3.2	Metodologia . . . . .	p. 111
2.3.3	Resultados e Discussões . . . . .	p. 112
2.3.4	Conclusões relativas ao tema . . . . .	p. 128
<b>3</b>	<b>Simulação e modelagem do espectro de ressonância magnética detectada eletricamente através de técnicas de transporte de carga em materiais orgânicos</b>	<b>p. 129</b>
3.1	Introdução . . . . .	p. 129
3.1.1	Ressonância magnética detectada eletricamente (RMDE) . . . . .	p. 129
3.1.2	Modelos associados à ressonância magnética detectada eletricamente	p. 131
3.1.3	Detecção sensível à fase em experimentos de RMDE . . . . .	p. 134
3.1.4	Modelagem de processos de transporte de carga em materiais orgânicos	p. 138
3.2	Metodologia . . . . .	p. 142
3.2.1	Circuito equivalente (CE) . . . . .	p. 142
3.2.2	Equação de <i>Drift-Diffusion (DD)</i> . . . . .	p. 147
3.3	Resultados e Discussões . . . . .	p. 158

3.3.1	Abordagem de circuito equivalente . . . . .	p. 158
3.3.2	Abordagem de Equação de <i>Drift-Diffusion</i> . . . . .	p. 168
3.4	Conclusões relativas ao tema . . . . .	p. 189
	<b>Conclusões gerais do estudo</b>	p. 191
	<b>Lista de Publicações</b>	p. 194
	<b>Referências Bibliográficas</b>	p. 196

## *Motivação geral do estudo*

A pesquisa em materiais define uma área de estudo interdisciplinar, que engloba desde a compreensão de relações específicas entre propriedade, estrutura, composição, processamento e síntese dos materiais, até o desenvolvimento de novos compostos (ou melhoria dos já existentes) com base nestas relações. Tal ciência abrange o estudo de diferentes classes de materiais, como metais e ligas, cerâmicas e vidros, materiais orgânicos poliméricos ou moleculares, e compósitos; com foco em diversificadas áreas de aplicação (CALLISTER, 2008).

Em especial o estudo de propriedades estruturais e semicondutoras de materiais orgânicos tem recentemente atraído grande atenção, dada a possibilidade de confecção de dispositivos eletrônicos flexíveis, de baixo custo relativo e de fácil processamento (HOSSEINI et al., 2004). Além de estes materiais apresentarem propriedades opto-eletrônicas bastante interessantes, a versatilidade de síntese, típica dos orgânicos, permite que um grande número de derivados com características melhoradas possam ser obtidos de forma relativamente fácil.

Aliados a estas interessantes propriedades, que os tornam materiais de grande relevância tecnológica, os compostos orgânicos frequentemente apresentam processos diferenciados de recombinação, dissociação e transporte de carga, o que têm incentivado a sua pesquisa mesmo em ciência básica.

Devido à desordem estrutural típica destes materiais, estudos de suas propriedades eletrônicas e conformacionais são ainda grandes desafios. Em especial, a grande flexibilidade estrutural e sua profunda influência nas propriedades de interesse destes compostos, tornam sua modelagem e simulação tarefas de apreciável complexidade.

De fato, estudos teóricos relacionados a materiais orgânicos são de grande importância, pois além de possibilitarem uma maior compreensão dos fenômenos básicos envolvidos, permitem avaliar características relevantes para a obtenção de dispositivos (e/ou materiais) mais eficientes. Em adição, tais estudos geralmente permitem também sugerir alternativas que resultam na redução do número de experimentos a serem realizados, e, deste modo, do custo total de produção de dispositivos.

Neste sentido, cálculos de estrutura eletrônica são ferramentas interessantes, tanto na caracterização de materiais, com vista à compreensão de suas propriedades intrínsecas, como na

proposição de novos compostos, através da previsão de relações estrutura-resposta.

A estrutura eletrônica de materiais é uma área de investigação teórica onde se aplica a Mecânica Quântica para descrever a distribuição espacial e os níveis de energia dos elétrons que compõem o sistema em estudo. Dada a sua natureza complexa, esta área de pesquisa é em grande parte desenvolvida com o uso de computadores, e conta com uma grande variedade de métodos e aproximações, cuja aplicação depende do problema a ser tratado e do tamanho dos sistemas em estudo (JENSEN, 2006).

Neste mesmo contexto, outra abordagem interessante que alia teoria e experimento é a simulação. De modo geral, simulação pode ser definida como “a tentativa de se prever aspectos relacionados ao comportamento de algum sistema através de um modelo aproximado” (OREN, 2011), sendo de grande relevância no estudo de sistemas extensos. De fato, dado o grande número de variáveis comumente envolvidas em situações experimentais reais, a análise de situações simplificadas, baseadas em modelos teóricos, permite muitas vezes uma maior compreensão dos fenômenos a serem avaliados. Em adição tais modelos permitem ainda estimar a influência de parâmetros experimentais no fenômeno em estudo, facilitando assim a análise e interpretação de resultados advindos do experimento.

Na presente tese são descritos estudos teóricos, envolvendo cálculo de estrutura eletrônica e simulação, relativos a quatro diferentes linhas de pesquisa associadas a propriedades espectroscópicas e estruturais de materiais orgânicos. Tais temas referem-se principalmente a trabalhos experimentais desenvolvidos no Laboratório de Novos Materiais e Dispositivos (UNESP/Bauru), anteriormente, ou concomitantemente, aos estudos teóricos aqui apresentados. Uma breve descrição de cada um destes temas é apresentada abaixo.

**a) Estudo da alteração cromática induzida por raios gama em soluções de polímeros orgânicos para aplicações dosimétricas:**

Polímeros conjugados em solução têm sido propostos como sistemas interessantes para aplicações dosimétricas. De forma geral estes sistemas apresentam um deslocamento significativo do espectro de absorção em função das doses empregadas, o qual é atribuído ao ataque de radicais às cadeias poliméricas. A busca de dispositivos mais sensíveis e baratos tem levado ao estudo de sistemas baseados em diferentes polímeros e solventes, no entanto respostas variadas são observadas (VISMARA, 2011; CASTRO, 2007; FERNANDES, 2012). Visando melhor compreender os mecanismos envolvidos em cada sistema, estudos de estrutura eletrônica foram realizados para distintos polímeros, cujas propriedades dosimétricas já foram reportadas;

**b) Obtenção de parâmetros do Hamiltoniano de spin através de cálculos estrutura eletrônica para a interpretação de espectros de ressonância paramagnética eletrônica (RPE):**

Cálculos de estrutura eletrônica foram empregados no estudo de características estruturais e parâmetros de RPE de subestruturas de melanina e complexos metálicos de irídio. As melaninas são biomateriais que apresentam como uma de suas propriedades básicas a existência de um sinal persistente de RPE. Apesar de vários estudos apontarem a existência de distintos centros paramagnéticos nestes materiais, não há ainda um estudo conclusivo acerca da origem destes centros (CHIO; HYDE; SEALY, 1982; MOSTERT et al., 2013; PASENKIEWICZ-GIERULA; SEALY, 1986). Neste sentido, cálculos de estrutura eletrônica foram empregados a fim de avaliar parâmetros do Hamiltoniano de spin em unidades básicas de melanina.

Cálculos similares foram também realizados para complexos de irídio. Dispersões poliméricas destes materiais apresentam um sinal de RPE composto de quatro transições que sugerem, em princípio, a presença de interações hiperfinas e/ou distintos centros paramagnéticos nas amostras (ASSIS, 2012). A fim de avaliar a origem do sinal, cálculos de estrutura eletrônica foram realizados considerando-se distintas conformações e espécies carregadas dos complexos;

**c) Análise de propriedades estruturais de melaninas sintéticas:**

Dada a complexidade estrutural da melanina, mesmo atualmente, não há uma compreensão satisfatória acerca de características associadas à macro-estrutura de seus derivados. A fim de melhor avaliar possíveis reações que ocorrem durante o processo de polimerização (oligomerização) na síntese de melaninas, e desta forma propor estruturas diméricas plausíveis, índices de reatividade de unidades monoméricas e diméricas deste material foram calculados e comparados;

**d) Modelagem e simulação do espectro de ressonância magnética detectada eletricamente (RMDE) através de técnicas de transporte de carga em materiais orgânicos:**

A técnica de RMDE tem sido apontada como uma ferramenta poderosa no estudo de processos de transporte e recombinação de dispositivos semicondutores. Em especial, é relatado que a análise em quadratura destes sinais permite discriminar as propriedades de distintos portadores/processos dependentes do spin nos dispositivos (DERSCH; SCHWEITZER; STUKE, 1983; GRAEFF et al., 2005; SCHAEFER et al., 2009; GÓMEZ et al., 2012). No entanto há ainda uma discussão acerca da influência de diversos parâmetros experimentais no sinal obtido em quadratura (LEE et al., 2012). No trabalho aqui descrito análises de fase de espectros de RMDE foram realizadas empregando-se

duas abordagens distintas: circuito equivalente e solução de equações de *Drift-Diffusion*. Buscou-se principalmente avaliar detalhes acerca de sinais não nulos observados em quadratura com o sinal principal de RMDE.

Os estudos destes temas foram realizados empregando-se diferentes abordagens de cálculo de estrutura eletrônica e simulação. Tais estudos visam desde complementar a interpretação dos resultados experimentais, servindo de suporte teórico para os dados obtidos, até mesmo propor mecanismos e processos microscópicos associados aos resultados observados.

De modo geral o trabalho apresentado se encontra dividido nestes quatro temas, sendo o segundo e o terceiro tópicos apresentados em um mesmo capítulo. Para cada tema é apresentado um texto introdutório, contendo informações básicas e motivação do estudo, seguido de uma breve descrição da metodologia empregada. Os principais resultados obtidos são então apresentados e discutidos, seguidos pela conclusão parcial relativa ao tema. Por fim são apresentadas as conclusões gerais do estudo, trabalhos publicados no período e referências bibliográficas.

# ***1 Alteração cromática induzida por raios gama em soluções de polímeros orgânicos para aplicações dosimétricas***

## **1.1 Introdução**

### **1.1.1 Polímeros como dosímetros de radiação ionizante**

Atualmente radiações ionizantes são amplamente utilizadas em diversas áreas da atividade humana, englobando desde a medicina, com seu uso em terapias e diagnósticos, (STABIN; BRILL, 2008; BRANS et al., 2007) até o agronegócio, na esterilização e aumento da durabilidade de produtos estocados (KNOLL, 2000; SATIN, 1996).

A radiação ionizante pode ser definida como uma forma de radiação de alta energia, capaz de ionizar átomos ou moléculas ao interagir diretamente com a matéria. Pode apresentar diferentes poderes de penetração, dependendo de sua origem, corpuscular ou ondulatória. Dentre as mais conhecidas formas de radiação ionizante, podemos citar o decaimento radioativo de isótopos instáveis, que levam a formação de partículas alfa, beta e raios gama, assim como raios X, oriundos do fenômeno *Bremsstrahlung* (ou radiação de frenagem) (HEWITT, 2005; EISBERG, 1963).

Apesar das interessantes aplicações tecnológicas deste tipo de radiação, devido a sua natureza potencialmente danosa à vida, existe uma clara demanda por métodos que permitam aferir de forma quantitativa a dose a qual objetos e/ou tecidos foram efetivamente expostos (STABIN; BRILL, 2008). Problemas dessa natureza são frequentemente englobados por uma área específica de estudo, denominada “dosimetria”. Esta área de estudo envolve desde a definição de parâmetros, conceitos e metodologias até o desenvolvimento de materiais/dispositivos que permitam avaliar qual a dose de radiação absorvida por um determinado material (dosímetros).

Distintos materiais são atualmente empregados como dosímetros de radiação ionizante (KNOLL, 2000). Geralmente as características dosimétricas destes estão associadas a alterações de propriedades mecânicas, ópticas ou elétricas induzidas pela exposição à radiação. Neste contexto, há cerca de sessenta anos tem sido relatada a possibilidade da utilização de filmes de polímeros conjugados como dosímetros (CHAPIRO, 1964; CLOUGH, 2001).

Polímeros conjugados são materiais de grande interesse tecnológico, uma vez que combinam as propriedades ópticas e eletrônicas de semicondutores, com as propriedades mecânicas e as vantagens de processamento de materiais orgânicos (SCHWARTZ, 2003). Apresentam como uma característica básica a alternância de ligações simples e duplas em sua cadeia principal, cuja sobreposição é responsável pela formação de orbitais moleculares  $\pi$  estendidos pela cadeia polimérica. A presença destes orbitais, ao mesmo tempo em que geralmente promove a formação de estruturas poliméricas aproximadamente planares (com alto comprimento de conjugação), confere propriedades ópticas e eletrônicas diferenciadas a estes materiais.

Devido às suas características semicondutoras, polímeros conjugados apresentam um amplo campo de aplicações tecnológicas, sendo empregados na confecção de sensores, *displays* de monitores, dispositivos orgânicos emissores de luz (OLEDs), transistores orgânicos de efeito de campo (OFETs), etc. Contudo, a baixa sensibilidade obtida para dispositivos poliméricos no estado sólido, restringe o uso de materiais puramente poliméricos na fabricação de detectores de radiação ionizante, principalmente em dosimetria pessoal e em aplicações médicas. De fato, filmes finos de materiais poliméricos permitem, tipicamente, a detecção de doses de radiação superiores à 1 kGy, as quais são bastante superiores às comumente empregadas em dosimetria pessoal. Gy representa a unidade utilizada para mensurar a dose absorvida de radiação, denominada Gray. Trata-se de uma unidade amplamente utilizada em dosimetria, que representa a razão entre a energia absorvida pelo material exposto e a sua massa. De modo geral, pode-se dizer que 1 Gy de radiação deposita 1 joule de energia em 1 quilograma do material absorvedor (BRANS et al., 2007).

Apesar da baixa sensibilidade de dosímetros poliméricos, evidências experimentais relativamente recentes sugerem que dosímetros de ampla faixa de sensibilidade podem ser futuramente construídos com base nas propriedades opto-eletrônicas de polímeros conjugados. De fato, soluções e compósitos baseados nestes materiais vêm sendo propostos como sistemas promissores para aplicações dosimétricas (SILVA et al., 2005; ZHONG et al., 2008a; LEE et al., 2007). Em particular, dados obtidos da irradiação do polímero poli [2-metóxi-5-(2'-etil hexilóxi)-1,4-fenileno vinileno] (MEH-PPV) diluído em solventes orgânicos halogenados apontam à possibilidade de obtenção de dosímetros de alta sensibilidade (SILVA et al., 2007).

Nestes sistemas (solvente + polímero conjugado), um deslocamento na posição do pico principal do espectro de absorção óptica é detectado após a irradiação com raios gama. Esta mudança é proporcional à dose empregada e tem sido observada apenas em soluções contendo solventes halogenados (SILVA et al., 2005). Tais observações sugerem que o efeito da radiação gama é indireto e que o solvente tem um papel fundamental no mecanismo. A Figura 1.1 apresenta o deslocamento do pico principal do espectro de absorção obtido em diferentes solventes orgânicos e na Figura 1.2 são comparados os efeitos da irradiação em filme e em solução (clorofórmio,  $CHCl_3$ ).

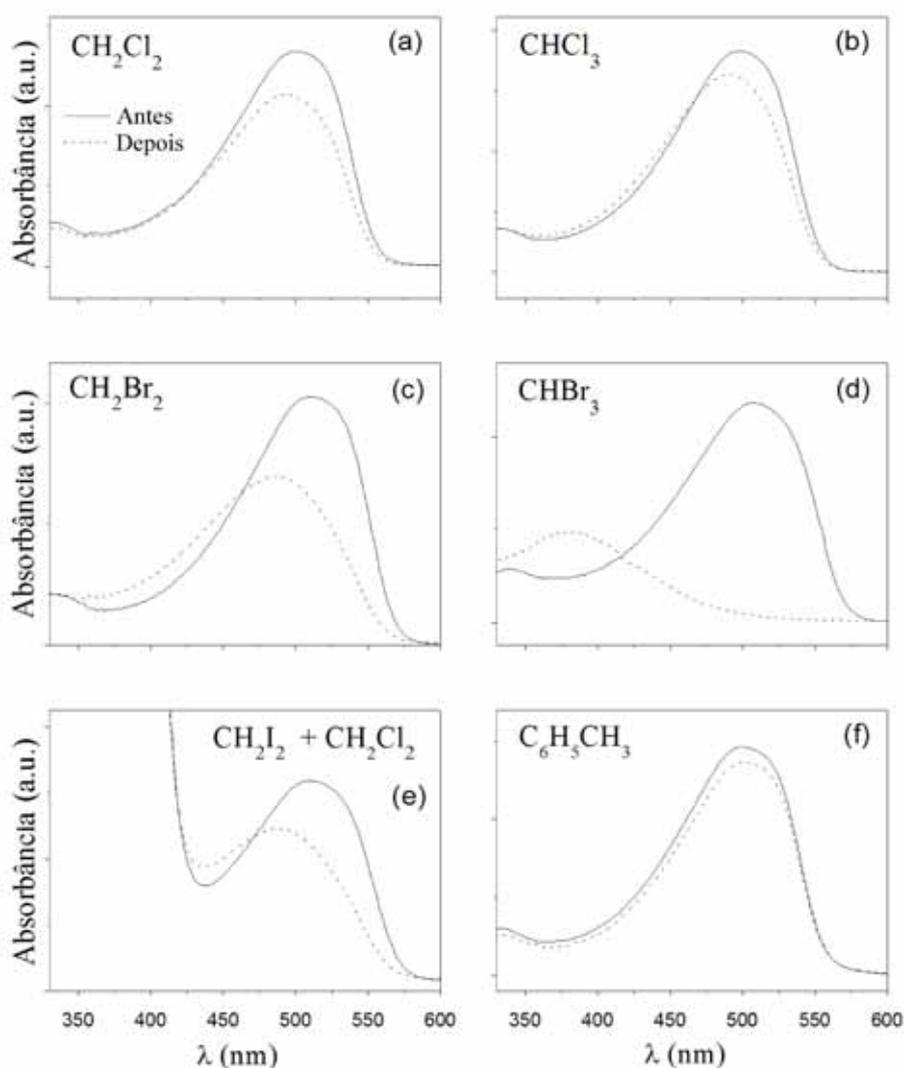


Figura 1.1: Espectro de absorção óptica experimental do MEH-PPV em diferentes solventes, antes (linhas pontilhadas) e após a irradiação (linhas cheias) (Figura adaptada de (BRONZE-UHLE et al., 2012)).

Como se pode notar, o deslocamento do espectro apresenta uma dependência com o número de átomos halogênicos presentes na estrutura molecular do solvente empregado ( $\Delta\lambda_{CHX_3} >$

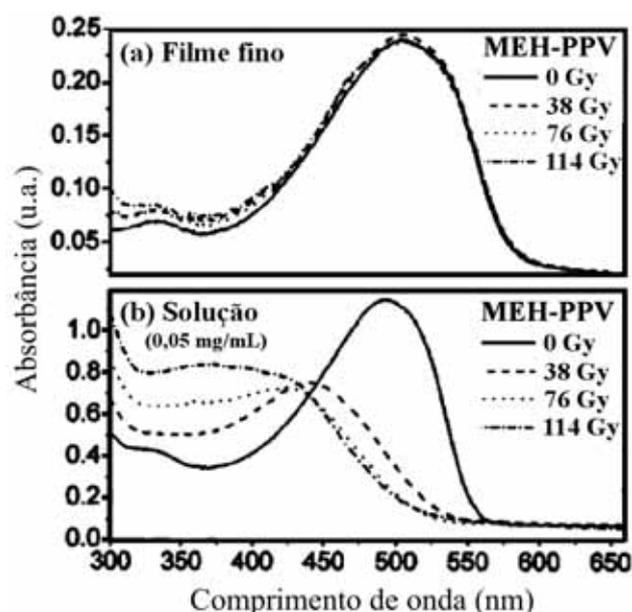


Figura 1.2: Espectro de absorção óptica experimental do MEH-PPV: a) filme fino, b) em solução de clorofórmio (0,05 mg/ml); amostras não irradiadas e após a irradiação. (Figura adaptada de (SILVA et al., 2005))

$\Delta\lambda_{CH_2X_2}$ ), bem como com o peso molecular destes átomos ( $\Delta\lambda_{CHBr_3} > \Delta\lambda_{CHCl_3}$  e  $\Delta\lambda_{CH_2Br_2} > \Delta\lambda_{CH_2Cl_2}$ ) (BRONZE-UHLE et al., 2012). Em particular, uma maior intensidade do efeito é observada em solventes bromados, tais como dibromometano ( $CH_2Br_2$ ) e bromofórmio ( $CHBr_3$ ). Por outro lado nenhum deslocamento é observado em filmes finos (Figura 1.2) e em soluções de tolueno (Figura 1.1), o que confirma a importância do solvente no efeito.

A ausência de deslocamentos em tolueno tem sido associada à falta de halogênios na estrutura molecular deste solvente, assim como possíveis efeitos de proteção da cadeia polimérica, promovidos pela solvatação da estrutura principal (SILVA et al., 2005). Por outro lado, a resposta agressiva de soluções de bromofórmio foi recentemente atribuída à instabilidade do polímero MEH-PPV neste solvente, sendo observada a degradação destas soluções mesmo na ausência de irradiação (VISMARA, 2011).

A mudança na absorvância de sistemas baseados em MEH-PPV é associada à redução no comprimento de conjugação do polímero, provocada pelo ataque de radicais sobre a cadeia polimérica (BRONZE-UHLE et al., 2011). De acordo com o mecanismo proposto, a radiação interage indiretamente com o polímero, sendo responsável pela formação de radicais na solução (radiólise das moléculas do solvente), os quais posteriormente atacariam o polímero em regiões específicas. Detalhes acerca deste mecanismo são apresentados na Seção 1.1.3.

Apesar do mecanismo proposto para o sistema MEH-PPV/ $CHCl_3$  permitir a compreensão

de grande parte dos resultados acima delineados, sua possível extensão a outros sistemas precisa ainda ser melhor avaliada.

Neste sentido, diversos estudos vêm sendo realizados em nosso laboratório, com diferentes combinações de polímeros e solventes, a fim de melhor compreender o fenômeno e possibilitar a obtenção de dosímetros mais sensíveis e baratos (VISMARA, 2011; CASTRO, 2007; FERNANDES, 2012). Dentre os materiais poliméricos estudados estão:

- poli[2,5-bis(3-(N,N-dietilamônio)-1-oxopropil)-1,4-fenileno]-alt-1,4-fenileno (PPP);
- poli [2,5-bis(3-(N,N-brometo de dietilamônio)-1-oxopropil)-1,4- fenileno]-alt-1,4- feni- leno (PPP-Br);
- corante polimerizado poli 1-etil-2-[3-(1-etil-1,3-dihidro-3,3-dimetil-2H-indol-2-ilideno)-1-propenil]-3,3-dimetil-3H-indolio perclorato (Poly-CyC);
- poli[1,1'-bis(etinil)-4,4'-bifenil (bis-tributil-fosfina) Pt (II)] (Pt-DEBP)

Tais materiais apresentam, *a priori*, propriedades interessantes para o desenvolvimento de dosímetros: PPP e PPP-Br são polímeros solúveis em água o que é uma característica de grande interesse, uma vez que o uso de solventes como o clorofórmio e bromofórmio impõe limitações devido à sua toxicidade (U.S. DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES, 2005); Poly-CyC é um material ambientalmente estável e de baixo custo, que combina o coeficiente de extinção elevado de corantes com vantagens de processamento de polímeros; o Pt-DEBP, por sua vez, é um polímero organometálico com interessantes propriedades ópticas e estruturais (FRATODDI et al., 2007). A Figura 1.3 apresenta a estrutura química destes polímeros.

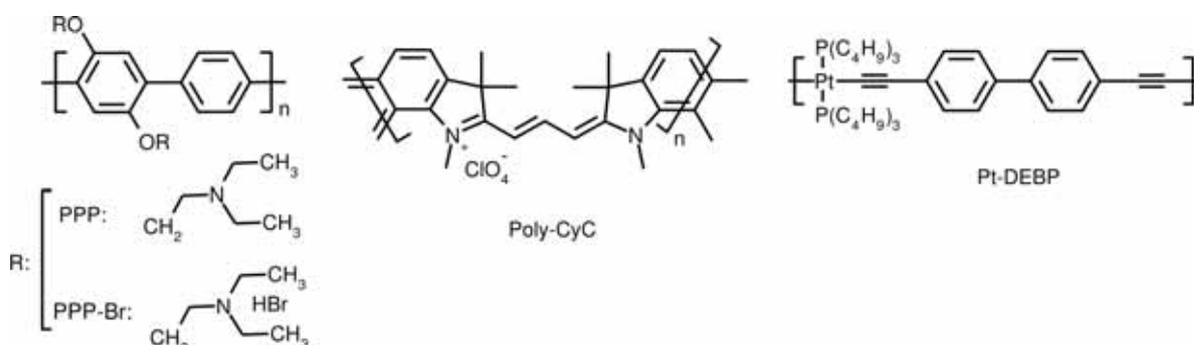


Figura 1.3: Estrutura básica dos polímeros Poly-CyC, PPP, PPP-Br e Pt-DEBP.

Na Seção 1.1.2 são apresentados os resultados experimentais da irradiação destes materiais. De modo geral, sistemas baseados em soluções de PPP e PPP-Br (em água e clorofórmio) não

apresentam deslocamentos significativos do espectro de absorção após a irradiação (VISMARA, 2011). Por outro lado, sistemas baseados em Pt-DEBP e Poly-CyC apresentaram propriedades dosimétricas promissoras em solução de clorofórmio (CASTRO, 2007; FERNANDES, 2012). Nenhum efeito pode ser novamente observado em soluções de tolueno nestes sistemas.

A discrepância na resposta destes materiais sugere, num primeiro momento, que o efeito está intimamente atrelado a características estruturais intrínsecas do polímero empregado. No trabalho aqui descrito, cálculos de estrutura eletrônica foram realizados a fim de analisar propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas, bem como sítios de maior reatividade das cadeias poliméricas que permitam compreender a diferença de resposta. Busca-se também avaliar a validade do mecanismo proposto para o soluções de MEH-PPV/CHCl<sub>3</sub> nestes sistemas.

### **1.1.2 Propriedades dosimétricas dos polímeros PPP, PPP-Br, Poly-CyC e Pt-DEBP em solução**

Ao longo dos últimos anos, diversos estudos acerca das propriedades dosimétricas de polímeros em solução vêm sendo realizados no Laboratório de Novos Materiais e Dispositivos da UNESP-Bauru, liderados pelo professor Carlos F. O. Graeff. Abaixo são sumarizados os principais resultados reportados que servem de base experimental para os estudos teóricos aqui apresentados.

#### **1.1.2.1 Sistemas baseados nos polímeros PPP e PPP-Br**

Conforme já discutido, dentre as principais motivações do estudo das propriedades dosimétricas de soluções contendo os polímeros PPP e PPP-Br, está o fato destes apresentarem certa solubilidade em água (ou soluções aquosas). Além disso, no trabalho experimental era esperado que a presença do halogênio Br na estrutura do PPP-Br tivesse um papel importante na degradação do polímero após a irradiação, configurando um possível sistema com boa resposta dosimétrica independentemente do tipo de solvente empregado (VISMARA, 2011).

Nestes experimentos, as amostras foram irradiadas através de uma unidade de cobalto-terapia (<sup>60</sup>Co) com fótons de energia 1,25 MeV, a uma taxa de 168,50 cGy/min. Detalhes acerca dos aparatos e condições experimentais, podem ser encontrados na referência (VISMARA, 2011).

A Figura 1.4 apresenta o espectro de absorção do polímero PPP em solução de clorofórmio (0,050 mg/mL) antes e após a exposição a 1 e 30 Gy. Como se pode observar, nenhum deslocamento significativo do espectro pode ser identificado, mesmo após a irradiação com 30 Gy.

Nota-se apenas uma redução na absorbância dos sistemas após a irradiação (também observada nos sistemas MEH-PPV/ $\text{CHCl}_3$ ). Tal redução é mais evidente em soluções menos concentradas (VISMARA, 2011).

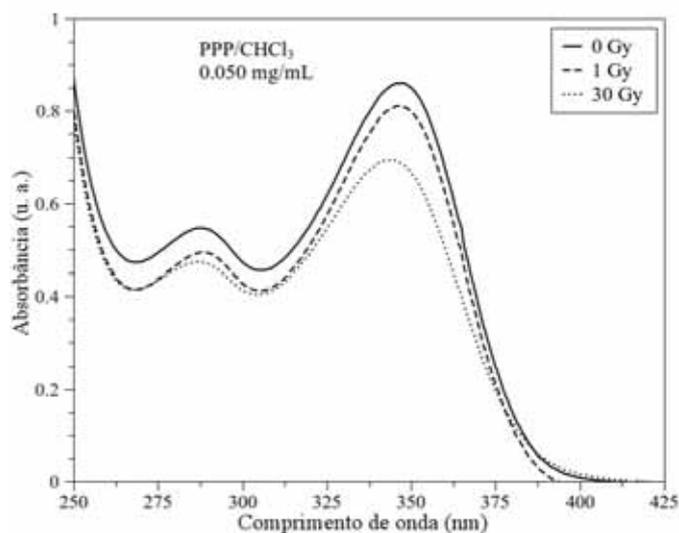


Figura 1.4: Espectro de absorção óptica do polímero PPP em clorofórmio antes e após a irradiação com raios  $\gamma$  (adaptada de (BATAGIN-NETO et al., 2013)).

Estudos das alterações induzidas pela radiação no espectro de fluorescência destes compostos também não apresentaram nenhum padrão de deslocamento. Novamente observa-se uma redução da emissão (*quenching*) após a exposição a altas doses, no entanto, nenhuma correlação com a dose de radiação empregada e com a concentração pôde ser obtida (VISMARA, 2011). Os mesmos resultados foram obtidos para os sistemas PPP/ $\text{H}_2\text{O}$  (HCl 1M), PPP-Br/ $\text{CHCl}_3$  e PPP-Br/ $\text{H}_2\text{O}$ , independentemente da concentração das soluções.

Uma vez que os polímeros PPP e PPP-Br apresentam cadeias principais idênticas (Figura 1.3) e respostas similares à radiação ionizante, optou-se por se estudar a estrutura eletrônica de apenas um deles neste trabalho. Devido à maior simplicidade da cadeia lateral, o polímero PPP foi o escolhido.

#### 1.1.2.2 Sistemas baseados no corante polimerizado Poly-CyC

O estudo de corantes como possíveis dosímetros de radiação já tem sido reportado na literatura (SOUKA; FARAG, 1990). Estes materiais usualmente apresentam interessantes propriedades ópticas e eletrônicas, sendo amplamente utilizados como agentes sensibilizadores em células solares (NARAYAN, 2012), bem como moléculas dopantes em OLEDs (SHOUSTIKOV; YOU; THOMPSON, 1998).

O polímero Poly-CyC é um material sintetizado pelo grupo do professor Tomaz Geiger do EMPA-Dübendorf/Suíça, através da polimerização do corante CyC (GEIGER et al., 2008). Tal material apresenta boa estabilidade e propriedades ópticas intermediárias entre corantes e polímeros. Em especial, o Poly-CyC tem apresentado propriedades dosimétricas interessantes em soluções de clorofórmio (CASTRO, 2007). As soluções foram irradiadas usando uma fonte de  $^{60}\text{Co}$  (com energia de 1,25 MeV) a uma taxa de 3 KGy/h. Detalhes acerca dos aparatos e condições experimentais, podem ser encontrados na referência (CASTRO, 2007).

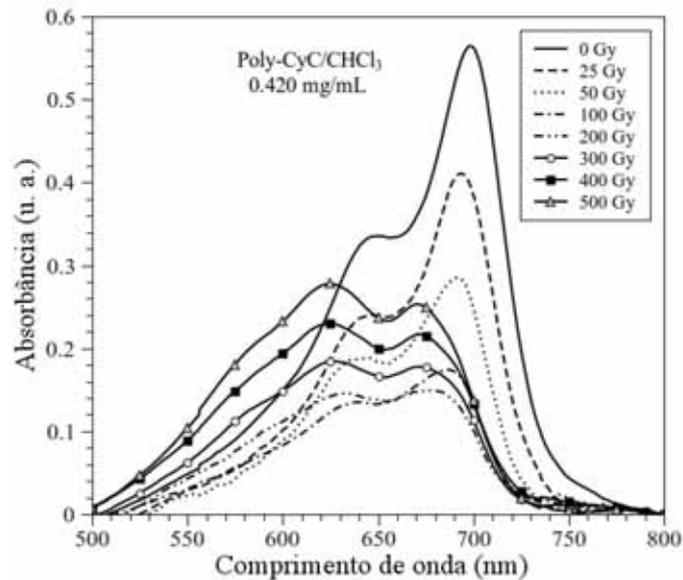


Figura 1.5: Espectro de absorção óptica do corante polimerizado Poly-CyC em clorofórmio antes e após a irradiação com raios  $\gamma$  (adaptada de (BATAGIN-NETO et al., 2013)).

A Figura 1.5 apresenta o espectro de absorção óptica do corante polimerizado Poly-CyC em solução clorofórmio (0,420 mg/mL) antes e após a exposição a diferentes doses de radiação  $\gamma$ . Note que o espectro apresenta um deslocamento para o azul com uma concomitante redução de intensidade após a irradiação. Um efeito similar é observado para outras concentrações, com menores deslocamentos para soluções mais concentradas (CASTRO, 2007).

Para baixas doses, nota-se uma dependência linear do deslocamento do pico principal com a dose, seguido pela saturação do efeito em doses mais elevadas. Neste sistema, nota-se ainda um aumento da intensidade do pico principal (deslocado) após a exposição a elevadas doses (CASTRO, 2007). Tal característica sugere a presença de dois mecanismos de alteração cromática neste sistema, os quais são ainda pouco discutidos.

### 1.1.2.3 Sistemas baseados no polímero Pt-DEBP

Recentes estudos do polímero Pt-DEBP, realizados em nosso laboratório, apontam este material como um promissor dosímetro de baixas doses em solução de clorofórmio. Trata-se de um composto organometálico sintetizado pelo grupo da professora Maria Vitoria Russo da Universidade *La Sapienza* de Roma, Itália (FRATODDI et al., 2007; BATTOCCHIO et al., 2006).

O Pt-DEBP é um polímero solúvel e estável, que alia as interessantes propriedades optoeletrônicas dos polímeros orgânicos conjugados com a funcionalidade fornecida pela presença do centro metálico.

De fato, materiais organometálicos têm sido empregados em diferentes classes de dispositivos eletrônicos e eletro-ópticos, incluindo sensores químicos (CALIENDO et al., 2007; BATTOCCHIO et al., 2008; MCQUADE; PULLEN; SWAGER, 2000) e dispositivos orgânicos emissores de luz (OLEDs) (WANG et al., 2010; WONG; HO, 2010; LI et al., 2011). Contudo, apesar de suas interessantes propriedades e aplicações, estudos sobre o comportamento desses materiais após irradiação são ainda escassos e o processo de degradação ainda desconhecido (BATAGIN-NETO et al., 2011).

A Figura 1.6 apresenta as alterações induzidas nos espectros de absorção e emissão de soluções de Pt-DEBP em clorofórmio e sumariza a resposta dosimétrica deste sistema. As irradiações foram realizadas através de uma unidade de cobalto-terapia ( $^{60}\text{Co}$ ) com fótons de energia 1,25 MeV, a uma taxa de 168,50 cGy/min. Detalhes acerca dos aparatos e condições experimentais, podem ser encontrados na referência (FERNANDES, 2012).

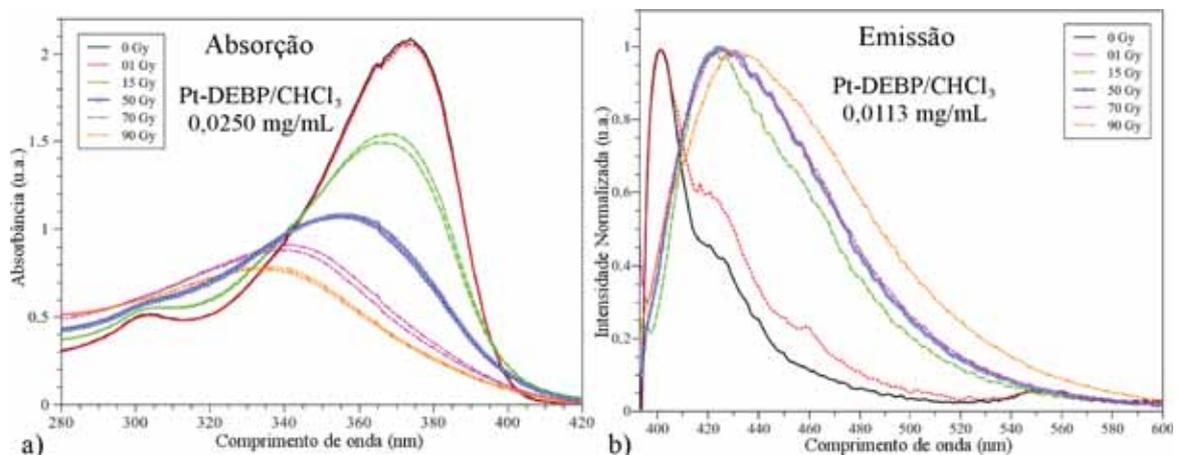


Figura 1.6: Espectro de absorção e emissão do polímero Pt-DEBP em clorofórmio antes e após a irradiação com raios  $\gamma$  (adaptada de (BATAGIN-NETO et al., 2011)).

Como se pode observar, um claro deslocamento do pico principal do espectro de absorção (Figura 1.6a) é obtido para doses entre 1 e 90 Gy. A resposta é linear e reprodutível, o que caracteriza o sistema como um dosímetro promissor. Em adição, o sistema Pt-DEBP apresenta uma resposta diferenciada em relação aos demais polímeros avaliados. Mesmo em baixas doses (1 Gy) pode-se observar alterações significativas no espectro de emissão das soluções (Figura 1.6b). Aparentemente um novo centro emissor é formado após a irradiação, o qual é altamente eficiente e passa a dominar o espectro em doses superiores a 15 Gy. Tal característica sugere que o efeito é dominado por mecanismos distintos, possivelmente influenciados pela presença do átomo de platina.

### **1.1.3 Mecanismo de alteração cromática proposto para o polímero MEH-PPV em solução de clorofórmio**

Diversos mecanismos de degradação polimérica induzida por radiação são descritos na literatura. De fato este é um tema de grande interesse tecnológico, uma vez que grande parte dos materiais orgânicos (em especial polímeros) apresentam certo grau de degradação ao serem expostos à iluminação.

A foto-oxidação tem sido apontada como um dos principais fatores de degradação de polímeros conjugados (BRONZE-UHLE et al., 2011). Na presença de oxigênio, espécies altamente reativas (*reactive oxygen species* - ROS) como oxigênio no estado singleto, radicais alcóxila ( $RO\cdot$ ) e peróxila ( $ROO\cdot$ ) são formadas, as quais atacam o polímero, reduzindo seu comprimento de conjugação. Em especial a incorporação de oxigênio singleto no grupo vinil da cadeia principal de derivados de PPV é um mecanismo bastante citado na literatura (SCURLOCK et al., 1995). Outra hipótese também discutida, é a interação direta do polímero com a radiação, neste mecanismo é proposta a formação de radicais nas ramificações laterais do polímero com o posterior ataque destes à cadeia polimérica (CHAMBON et al., 2009).

No entanto ambos os modelos não são capazes de explicar satisfatoriamente os resultados acima delineados para o sistema MEH-PPV/ $CHCl_3$ . A ausência de deslocamentos em filmes finos (Figura 1.2) e a dependência do efeito com o tipo de solvente empregado (Figura 1.1) sugere que o efeito é indireto, o que enfraquece a hipótese de interação direta do polímero com a radiação ionizante. Em adição, o efeito é observado mesmo na ausência de oxigênio, o que inviabiliza a possibilidade de foto-oxidação.

Recentemente um mecanismo de degradação polimérica baseado na incorporação de radicais advindos da radiólise do solvente foi proposto por nosso grupo (BRONZE-UHLE et al., 2011). Neste modelo, a radiação ionizante induziria a clivagem homolítica das moléculas dos

solventes, promovendo a formação de radicais livres na solução. Estes radicais seriam então incorporados às ligações vinílicas da cadeia principal do polímero, levando à redução do comprimento de conjugação (ou eventualmente à clivagem da cadeia) e culminando no deslocamento do pico de absorção principal para menores comprimentos de onda.

O mecanismo proposto, de fato, baseia-se em dois aspectos essenciais: *i*) formação de radicais em solução, e *ii*) a existência de sítios reativos (ligações insaturadas) sobre a cadeia principal do polímero, nos quais ocorre a incorporação dos radicais foto-gerados.

A radiólise de moléculas de solventes orgânicos é um tema bastante discutido na literatura. É sabido que solventes alifáticos, em geral, sofrem alterações estruturais mais significativas do que compostos aromáticos ao serem expostos à radiação ionizante, o que permite compreender, em parte, a ausência do efeito/deslocamento em tolueno (ALLEN, 1952). Tais alterações frequentemente estão associadas à cisão homolítica das ligações destes compostos com a formação de radicais na solução. Em particular, radicais  $CHCl_2\cdot$  e espécies  $Cl\cdot$ , são majoritariamente observados após a irradiação de clorofórmio com fótons de alta energia (Equação 1.1). Radicais  $CCl_2\cdot$ ,  $CCl_3\cdot$  e  $H\cdot$  são também observados, só que em menor proporção (WERNER; FIRES-TONE, 1965).



No que tange ao segundo aspecto do mecanismo proposto, cálculos de estrutura eletrônica sugerem que regiões específicas do polímero seriam mais susceptíveis à incorporação de radicais. A Figura 1.7 ilustra os índices de reatividade para ataques radicalares sobre a cadeia polimérica (Índices de Fukui, Seção 1.2.2). As cores azul e vermelho delimitam os valores mínimos e máximos dos índices, respectivamente. As demais colorações representam valores intermediários. Regiões próximas do azul são consideradas de pouca reatividade enquanto que regiões próximas do vermelho indicam sítios mais reativos (BRONZE-UHLE et al., 2011; BATAGIN-NETO, 2009).

Como se pode notar, os sítios mais reativos se encontram justamente sobre os grupos vinílicos mais centrais da cadeia principal, o que sugere que o efeito depende de características estruturais específicas do polímero.

O mecanismo completo proposto para o sistema MEH-PPV/ $CHCl_3$  é sumarizado na Figura 1.8. Conforme delineado, a radiação ionizante seria responsável pela dissociação das moléculas do solvente, levando à formação de espécies  $Cl\cdot$ ,  $CHCl_2\cdot$  e  $H\cdot$  nas soluções. A interação destes radicais com grupos vinílicos, presentes na estrutura principal do polímero, levaria à in-

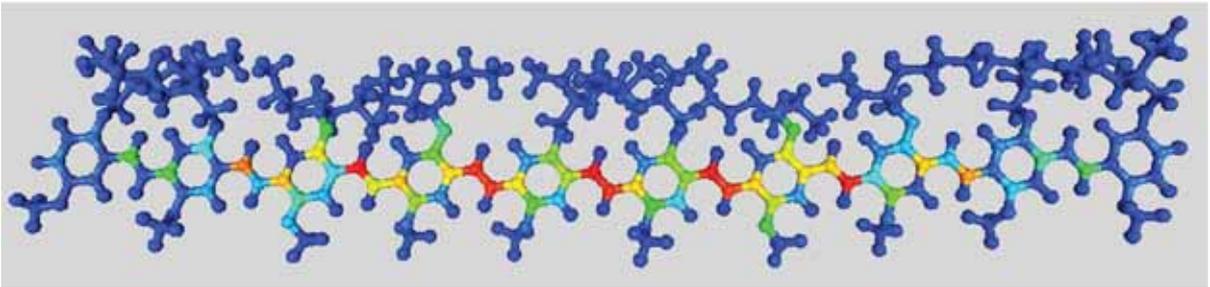


Figura 1.7: Índice de reatividade de radicais sobre a cadeia do MEH-PPV.

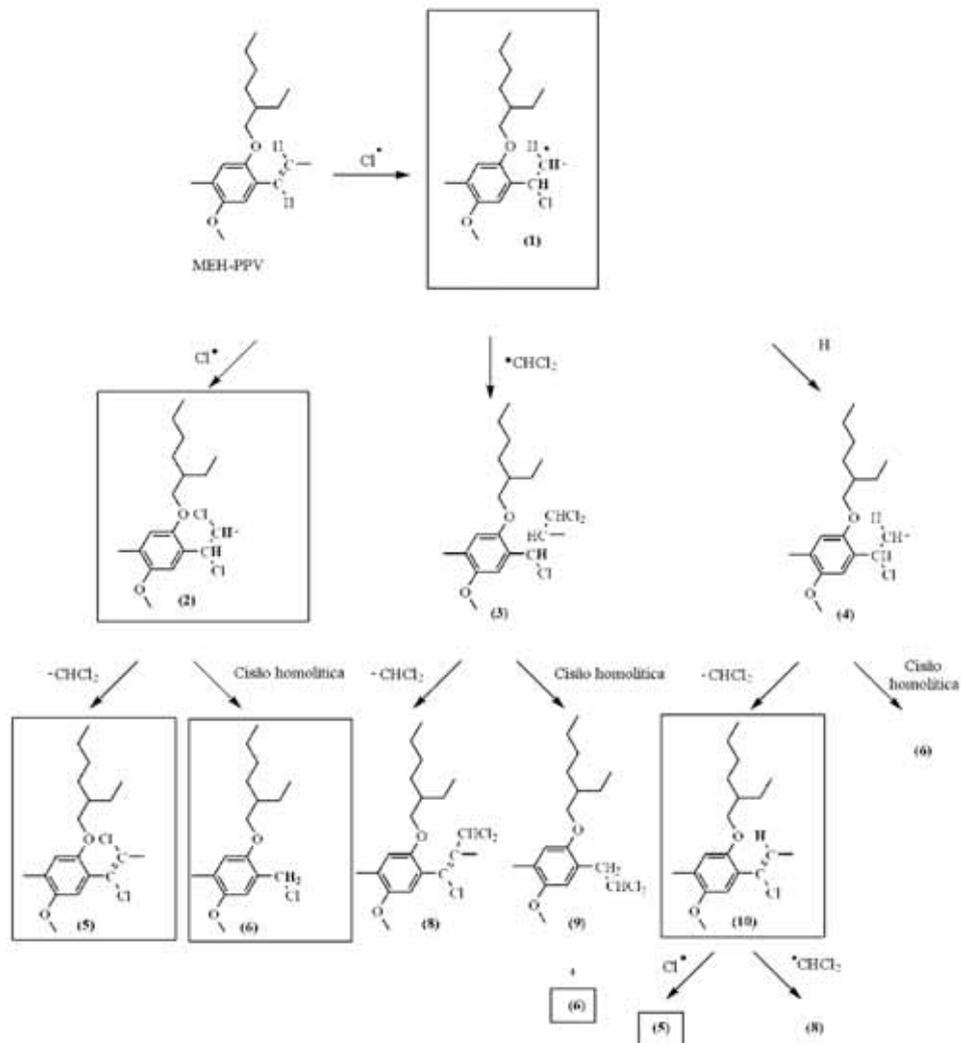


Figura 1.8: Mecanismo de degradação do polímero MEH-PPV em solução de clorofórmio induzida pela radiação ionizante (adaptada da referência (BRONZE-UHLE et al., 2011)).

incorporação de compostos halogenados na cadeia polimérica. Subseqüentes reações envolvendo estes centros levariam, por fim, à torção ou dissociação da cadeia principal, reduzindo assim o comprimento de conjugação efetivo do polímero e promovendo o deslocamento observado nos

espectros.

Tal mecanismo é reforçado por dados da irradiação do polímero organometálico poli[1,1'-bis(etinil)-4,4'-bifenil (bis-tributil-fosfina) Pt (II)] (Pt-DEBP) (BATAGIN-NETO et al., 2011). Contudo, maiores estudos devem ser realizados a fim de avaliar a possibilidade de extrapolação deste modelo para outros sistemas.

## 1.2 Metodologia

A fim de se apresentar a metodologia empregada no presente trabalho, optou-se por apontar apenas as principais características de cada método, assim como discutir brevemente os parâmetros adotados nos cálculos.

### 1.2.1 Otimização de geometria

Em cálculos de estrutura eletrônica um dos maiores cuidados a serem tomados diz respeito à obtenção de estruturas de qualidade do sistema em estudo. Descrever satisfatoriamente as características estruturais é de grande importância, não só porque as propriedades eletrônicas obtidas dependem parametricamente das posições nucleares consideradas, mas também porque estas características, em si, muitas vezes permitem compreender/prever fenômenos físicos associados ao sistema de interesse. Neste sentido uma atenção especial foi dada aos métodos de otimização de geometria dos compostos aqui estudados.

#### 1.2.1.1 Dinâmica Molecular e obtenção de estruturas aleatórias

Uma das primeiras preocupações no estudo estrutural de compostos é realizar uma varredura adequada da hipersuperfície potencial, associada às diversas conformações que a estrutura em estudo pode apresentar. Contudo, muitas vezes o estudo sistematizado de todas as possíveis distâncias interatômicas, ângulos e diedrais é computacionalmente inviável, especialmente em se tratando de estruturas relativamente extensas como polímeros.

Neste sentido, no trabalho aqui descrito optou-se por se avaliar as conformações de forma amostral, gerando-se diferentes estruturas iniciais para posterior otimização. Para tanto, cálculos de dinâmica molecular (DM) ou geração randômica de ângulos diedrais foram empregados.

Dinâmica Molecular (DM) é um método de simulação computacional no qual interações entre moléculas e átomos são descritas por um conjunto de parâmetros clássicos, comumente

denominado campo de força. De modo geral, a DM baseia-se na resolução das equações de movimento de Newton para um sistema de  $N$  partículas interagentes. A evolução do sistema é obtida a partir de diversos métodos de integração numérica; e propriedades dinâmicas, estruturais, termodinâmicas e de transporte podem ser calculadas através de médias temporais. A temperatura é vinculada à energia cinética média das partículas, e deste modo, às velocidades calculadas.

No presente capítulo utilizou-se o método de DM como uma forma de se obter estruturas com distintas conformações dos braços laterais dos polímeros estudados. Para tanto foi empregado o campo de força AMBER99, implementado no pacote computacional Gamedit (ALLOUCHE, 2011). As dinâmicas foram realizadas considerando-se as estruturas em contato com um reservatório térmico a uma alta temperatura (1000 K) e mantendo-se a cadeia principal bloqueada numa dada configuração (para detalhes ver Subseção 1.2.1.4). Após o intervalo de 1 ps (considerando-se um passo de simulação de 0,001 ps), a dinâmica molecular era interrompida e a estrutura resultante armazenada para posterior otimização. Em seguida, permitia-se que o sistema continuasse a evoluir por mais 1 ps, obtendo-se outra estrutura, e assim sucessivamente.

No estudo dos ângulos diedrais entre unidades adjacentes com ramificações laterais pouco interagentes, optou-se por se considerar a geração de estruturas com diedrais randômicos através de um software especificamente desenvolvido em FORTRAN 90.

### **1.2.1.2 Métodos semiempíricos: *Austin Model 1* (AM1), *Parametric Method 3* (PM3) e *Parametric Method 6* (PM6)**

A otimização da geometria das estruturas estudadas foi realizada através dos métodos semiempíricos AM1 e PM6, implementados no pacote computacional MOPAC2009 (STEWART, 2009, 1990).

O método AM1 é membro de uma linha de métodos semiempíricos que tem se desenvolvido ao longo dos anos (DEWAR et al., 1985). Embora nesta linha nenhum método substitua completamente o anterior, pode-se dizer que ele é o sucessor direto do método MNDO (*Modified Neglect of Diatomic Overlap*) (DEWAR; THIEL, 1977) e um dos principais precursores dos métodos PM3-PM6 (STEWART, 1989, 2007).

O PM6, por sua vez, trata-se de um método que vem sendo bastante empregado no cálculo de estrutura eletrônica de moléculas e polímeros, apresentando resultados de qualidade comparável aos obtidos por métodos *ab-initio* Hartree Fock, ou de funcional densidade (DFT - *density functional theory*), com conjunto de funções de base pouco estendidas (STEWART, 2007).

Todos estes métodos são na realidade baseados na aproximação NDDO (*Neglect of Diatomic Differential Overlap*), diferenciando-se basicamente na forma como a parametrização é realizada e na quantidade de estruturas químicas empregadas nos ajustes. Para uma descrição mais detalhada acerca das aproximações empregadas nestes métodos o leitor é referenciado a livros textos como (LEVINE, 1999; LEWARS, 2010; JENSEN, 2006).

A escolha do uso de métodos semiempíricos na otimização das estruturas deve-se principalmente ao tamanho dos sistemas considerados (oligômeros contendo acima de 400 átomos). Uma busca conformacional utilizando-se de métodos *ab initio* ou DFT, apesar de não ser impossível de ser realizada com a capacidade de processamento atual, seria no mínimo computacionalmente dispendiosa com melhorias pouco significativas.

Em adição, é relatado que o uso de estruturas obtidas por métodos semiempíricos, em conjunção com cálculos subsequentes empregando-se de métodos mais avançados, produzem resultados de boa qualidade na previsão de propriedades opto-eletrônicas de polímeros orgânicos (GIERSCHNER; CORNIL; EGELHAAF, 2007).

### 1.2.1.3 Simulação do solvente

Nos cálculos de otimização de geometria, a presença do solvente foi simulada através do método *Conductor-like Screening Model* (COSMO), implementado no pacote computacional MOPAC2009 (STEWART, 1990, 2009).

Neste método o solvente é descrito como um meio contínuo ao redor do composto em estudo (soluto). Condições de contorno típicas de condutores infinitos são definidas, as quais são muito mais simples do que a de meios dielétricos comuns. Tal simplificação permite que gradientes analíticos possam ser empregados na otimização de geometria, o que torna o método bastante eficiente para este fim.

Em geral a aproximação COSMO apresenta alta eficácia na descrição de solventes, uma vez que a simplificação matemática obtida é significativa e os desvios observados, com relação a aproximações similares (mais complexas), são relativamente pequenos (SCHAFER et al., 2000).

Nos cálculos de índice de reatividade, a presença do solvente foi simulada através do método *polarizable continuum model* (PCM), este método é similar ao método COSMO acima apresentado, no entanto são empregadas condições de contorno típicas de dielétricos ao invés de condutores (JENSEN, 2006).

Para ambos os métodos, o valor da constante dielétrica considerada para a descrição do

clorofórmio foi  $\epsilon = 4,9$ , valor comumente relatado para este solvente.

#### 1.2.1.4 Estudo estrutural

Dada a diferença entre as estruturas dos polímeros estudados, distintas abordagens foram empregadas para a obtenção de estruturas iniciais para a posterior otimização.

##### a) PPP e Pt-DEBP

A fim de melhor avaliar a estrutura da cadeia principal dos polímeros PPP e Pt-DEBP, 150 estruturas iniciais distintas dos dímeros destes compostos foram confeccionadas através de um software especificamente desenvolvido em Fortran 90. Para cada estrutura, diferentes ângulos diedrais entre anéis adjacentes foram atribuídos aleatoriamente. A Figura 1.9 apresenta os átomos envolvidos nos ângulos diedrais alterados.

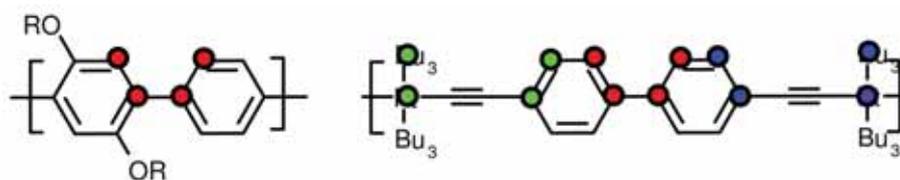


Figura 1.9: Átomos envolvidos na definição dos ângulos diedrais alterados randomicamente para o estudo conformacional da cadeia principal dos polímeros PPP e Pt-DEBP.

Os braços laterais foram mantidos numa configuração específica, obtida da pré-otimização da estrutura monomérica e dimérica dos polímeros. Optou-se por não se realizar o estudo estrutural das ramificações laterais de estruturas maiores, pois, dado que os braços de unidades adjacentes se encontram relativamente afastados, é razoável supor uma fraca interação estérica entre eles. Tal situação é diferente, por exemplo, da observada em polímeros como o MEH-PPV e P3HT, onde uma interação apreciável entre os braços laterais é esperada. De fato tal interação pode influenciar a conformação da cadeia principal dos polímeros, de modo que o estudo estrutural dos braços laterais mostra-se relevante nestes casos (BATAGIN-NETO, 2009; BATAGIN-NETO et al., 2013).

Para o PPP, o estudo das ramificações foi realizado apenas para os monômeros, a fim de definir conformações de menor energia a serem empregadas no estudo do dímero. Para tanto, a estrutura principal do monômero foi mantida bloqueada numa conformação planar, enquanto permitia-se que os braços laterais se movessem através de cálculos de DM, supondo-os em

contato com um reservatório térmico (para maiores detalhes ver a referência (BATAGIN-NETO et al., 2013)).

No caso do Pt-DEBP tal estudo não foi realizado. Os braços laterais deste polímero são compostos de três grupos butila, dispostos numa conformação tetraédrica ao redor de um átomo de fósforo central. Deste modo, dada a proximidade destes grupos e interação estérica entre eles, o número de conformações possíveis dos braços é reduzido. Neste sentido, ao invés de se realizar o estudo de DM das ramificações do Pt-DEBP, optou-se por se considerar os grupos butila dispostos inicialmente numa conformação tipo escada, a qual foi posteriormente otimizada juntamente com os ângulos diedrais no estudo dos dímeros.

Estruturas iniciais de oligômeros de maior extensão foram confeccionadas considerando-se os ângulos diedrais mais prováveis obtidos do estudo dos dímeros tanto para o PPP como para o Pt-DEBP. Em todos os cálculos de otimização de estrutura destes polímeros, empregou-se uma abordagem Hartree-Fock de camada fechada (RHF - *Restricted Hartree Fock*) com as aproximações dos métodos PM6 e COSMO (RHF/PM6/COSMO) implementados no pacote computacional MOPAC2009 (STEWART, 2009).

## b) Poly-CyC

No caso do polímero Poly-CyC, considerou-se estruturas com disposição *trans* para todas as ligações da cadeia principal. Nesta conformação as cadeias centrais são dispostas de forma alternada uma em relação às outras. Tais conformações são consideradas mais estáveis para o *dye* CyC, que define a unidade básica do polímero. Apesar de ser relatada a possibilidade de isomerização *cis-trans*, mediante a foto-excitação destes compostos, tal fenômeno é mais comum em estruturas com cadeias centrais maiores do que as presentes no CyC (WANG et al., 2011).

Um fator complicante no estudo da unidade básica do Poly-CyC é a posição correta do contra-íon perclorato ( $ClO_4^-$ ) com relação à cadeia principal do *dye*. A presença do contra-íon nestes sistemas serve como um fator estabilizante para as estruturas positivamente carregadas advindas do processo de síntese. Geralmente, em estudos teóricos conformacionais deste tipo de estrutura a presença do contra-íon é desprezada, sendo consideradas apenas as estruturas catiônicas nos cálculos (FABIAN, 2010). Por outro lado, estudos relativamente recentes apontam a relevância da presença do contra-íon nos comprimentos de ligação dos átomos de carbono da cadeia principal, os quais podem influenciar apreciavelmente as propriedades ópticas destes materiais (MUKHOPADHYAY et al., 2012).

No presente trabalho optou-se por se realizar o estudo conformacional da estrutura básica do Poly-CyC de três formas distintas: *i*) considerando-se explicitamente a presença do contra-íon e permitindo a otimização completa da estrutura; *ii*) considerando-se apenas a estrutura catiônica (sem o contra-íon) e permitindo a otimização completa da estrutura; *iii*) considerando-se apenas a estrutura catiônica (sem o contra-íon) e bloqueando-se as ligações sobre os nitrogênios terminais, a fim de considerar possíveis alterações dos comprimentos de ligação induzida pela presença do contra-íon. Para cada uma das situações foram empregados os métodos semiempíricos AM1, PM3 e PM6, bem como uma abordagem DFT (Seção 1.2.2) na otimização das estruturas. O método COSMO foi empregado na descrição do solvente em todos os casos.

A fim de avaliar qual dos métodos semiempíricos seria o mais apropriado no estudo dos oligômeros do Poly-CyC, análises comparativas entre as estruturas obtidas por estes métodos e estruturas advindas de cálculos DFT (em princípio mais exatas) foram realizadas para cada abordagem de otimização. O grau de similaridade estrutural foi avaliado através do desvio quadrático médio das posições atômicas (RMSD) das estruturas otimizadas, empregando-se o software Qmol (GANS; SHALLOWAY, 2001).

A escolha da abordagem a ser empregada no estudo dos oligômeros foi baseada na análise do espectro de absorção das estruturas monoméricas. De modo geral a abordagem cuja estrutura apresentou resultados mais compatíveis com a descrição de características estruturais e ópticas do *dye* CyC foi escolhida para o estudo de oligômeros do Poly-CyC.

Os cálculos de otimização de estrutura foram todos implementados no pacote computacional MOPAC2009 (STEWART, 2009).

## 1.2.2 Estudo de Reatividade

### 1.2.2.1 Teoria do Funcional Densidade (DFT)

Uma descrição apropriada da correlação eletrônica é vital no estudo de propriedades dinâmicas de sistemas onde a interação elétron-elétron é apreciável. Como reações químicas estão frequentemente associadas a alterações do número de elétrons das espécies envolvidas e o subsequente rearranjo destes, métodos que descrevam de forma satisfatória a correlação eletrônica são desejáveis. Neste sentido, o DFT torna-se uma abordagem interessante, uma vez que permite considerar a correlação eletrônica sem utilizar de artifícios como interação de configurações ou aproximações de muitos corpos (LEWARS, 2010). Devido a isso, optou-se pelo uso de uma abordagem DFT no estudo dos sítios de reatividade aqui descritos.

O DFT, de forma análoga ao Hartree Fock (HF), pode ser considerado um modelo de par-

tícula independente no qual a interação eletrônica (correlação e troca) é descrita explicitamente através de um funcional apropriado para cada situação. Em termos de definição, o DFT baseia-se na concepção de que a energia de um sistema no estado fundamental ( $E_0$ ) pode ser escrita como um funcional da densidade eletrônica deste sistema ( $\rho_0$ ) neste estado, conforme ilustrado na Equação (1.2).

$$E_0 = E[\rho_0] \quad (1.2)$$

Esta proposição pode ser provada matematicamente e é conhecida como o 1° Teorema de Hohenberg-Kohn (PARR; YANG, 1989). Dentro desta concepção, o 2° Teorema de Hohenberg-Kohn, de maneira análoga ao teorema variacional no HF, atesta que qualquer densidade eletrônica tentativa,  $\rho_i$ , resulta em um valor de energia maior ou igual ao do estado fundamental (associado a  $\rho_0$ ). Tais teoremas asseguram que, além de ser possível escrever a energia do estado fundamental em função da densidade eletrônica do sistema, esta função é única. Assim a busca do estado fundamental de um sistema restringe-se à obtenção de uma densidade eletrônica que minimize a energia deste. As propriedades de interesse são então obtidas da função densidade resultante.

Em termos práticos, dentro da abordagem DFT, a expressão para a energia é geralmente dividida nos seguintes termos:

$$E_0 = T_e^{ref}[\rho_0] + V_{n-e}[\rho_0] + V_{e-e}^{clas}[\rho_0] + E_{xc}[\rho_0], \quad (1.3)$$

onde  $T_e^{ref}[\rho_0]$  representa a energia cinética dos elétrons em um sistema de referência, onde a correlação eletrônica é desprezada;  $V_{n-e}[\rho_0]$  representa a interação Coulombiana entre os elétrons e núcleos;  $V_{e-e}^{clas}[\rho_0]$  representa a repulsão entre nuvens eletrônicas, descrita de forma clássica; e  $E_{xc}[\rho_0]$  representa o termo de energia devido à correlação eletrônica (não considerada em  $T_e^{ref}[\rho_0]$  e  $V_{e-e}^{clas}[\rho_0]$ ) e o termo de energia de troca (observado no HF) devido à interação entre os elétrons. Note que todos os termos relacionados às interações elétron-elétron são associados a  $E_{xc}[\rho_0]$  (com exceção de  $V_{e-e}^{clas}[\rho_0]$ ).

Expressões para os três primeiros termos da Equação (1.3) são conhecidas, contudo, o termo de correlação e troca,  $E_{xc}[\rho_0]$ , deve ser escolhido apropriadamente. De fato, a forma funcional de  $E_{xc}[\rho_0]$  é um dos maiores problemas no método DFT, sendo ainda alvo de muita pesquisa e discussão (COHEN; MORI-SÁNCHEZ; YANG, 2012).

Apesar de não se tratar de uma abordagem na qual se visa obter a função de onda do sistema

em estudo (como o HF), dentro do DFT costuma-se empregar funções ( $\psi_i^{KS}$ ) conhecidas como orbitais de Kohn-Sham (KS) para o cálculo da densidade eletrônica (KOHN; SHAM, 1965), conforme é apresentado na Equação (1.4):

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i^{KS}|^2. \quad (1.4)$$

Estas funções, por sua vez, são determinadas de forma auto-consistente a partir das equações de KS:

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} + \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + v_{xc}(\vec{r}_1) \right\} \psi_i^{KS}(\vec{r}_1) = \varepsilon_i^{KS} \psi_i^{KS}(\vec{r}_1) \quad (1.5)$$

sendo que  $Z_A$  é o número atômico do átomo  $A$ ;  $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$  representa a distância entre as partículas  $i$  e  $j$ ;  $\varepsilon_i^{KS}$  são os níveis de energia de KS e  $v_{xc}(\vec{r}_1)$  é o potencial de correlação e troca, dado pela derivada funcional da energia  $E_{xc}$ :

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}. \quad (1.6)$$

No presente trabalho optou-se por se utilizar o DFT no cálculo dos Índices de Fukui, devido ao fato de que, pela forma como o método é confeccionado, ele acaba por incorporar melhor a correlação eletrônica do sistema (dada uma escolha adequada do funcional de correlação e troca), o que é de fato uma das maiores fragilidades do método HF.

Os cálculos foram realizados através do pacote computacional GAMESS (SCHMIDT et al., 1993). Empregou-se o funcional híbrido B3LYP e o conjunto de funções de base 6-31G. Detalhes de como os Índices de Fukui foram calculados são apresentados na próxima seção.

### 1.2.2.2 Índices de Fukui

O estudo dos sítios de maior reatividade do polímero, foi realizado pela análise dos Índices de Fukui Condensados sobre os átomos (IFCA) (YANG; MORTIER, 1986).

A Função de Fukui,  $f(\vec{r})$ , inicialmente proposta por Parr e Yang em 1984 (PARR; YANG, 1984), descreve como a densidade eletrônica varia em resposta à retirada ou inserção de elétrons em um sistema (com uma dada geometria,  $v_{ext}$ ):

$$f(\vec{r}) = \left[ \frac{\partial \rho}{\partial N}(\vec{r}) \right]_{v_{ext}}, \quad (1.7)$$

sendo que  $\rho$  representa a densidade eletrônica sobre os diversos pontos da molécula,  $N$  representa o número de elétrons e  $v_{ext}$  representa o potencial externo, definido pela disposição dos átomos na molécula.

Dentro de uma aproximação adiabática, é razoável supor que alterações do número de elétrons do sistema estejam diretamente relacionadas a mudanças na densidade eletrônica dos orbitais de fronteira deste (HOMO - *Highest Occupied Molecular Orbital* e LUMO - *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). Desta forma,  $f(\vec{r})$  carrega informações acerca de como estes orbitais são modificados quando o número de elétrons do sistema é alterado, permitindo avaliar quais regiões da molécula são mais propensas à entrada ou retirada de elétrons.

Tal informação é especialmente relevante na previsão de sítios de maior reatividade sobre um dado sistema em estudo, uma vez que reações químicas estão diretamente relacionadas a alterações do número de elétrons dos orbitais de fronteira das espécies envolvidas.

Devido ao fato do número de elétrons ser uma grandeza discreta, a derivada apresentada na Equação (1.7) é descontínua; principalmente em se tratando de sistemas finitos como moléculas ou oligômeros. Assim sendo, há uma dependência de  $f(\vec{r})$  com o sinal de  $\Delta N$ , de modo que três funções distintas podem ser definidas de acordo com o tipo de reação a ser observada: com a inserção, retirada ou sem alteração do número de elétrons do sistema. Tais funções são denominadas Funções de Fukui Condensadas e são expressas por:

$$f^+(\vec{r}) = \left[ \frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial N} \right]_v^+, \quad (1.8)$$

$$f^-(\vec{r}) = \left[ \frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial N} \right]_v^-, \quad (1.9)$$

$$f^0(\vec{r}) = \frac{1}{2} [f^+(\vec{r}) + f^-(\vec{r})]. \quad (1.10)$$

As funções  $f^+$ ,  $f^-$  e  $f^0$  são usadas para a análise de reações que envolvem, respectivamente, o ataque de agentes externos nucleofílicos, eletrofílicos ou radicais livres sobre um determinado sistema. Entende-se por agentes nucleofílicos, compostos que possuem uma maior afinidade com cargas positivas, e, deste modo, tendem a reagir com centros positivamente carregados sobre o sistema em estudo; em oposição, agentes eletrofílicos tendem a reagir com

centros onde há excesso de elétrons no sistema, dada sua maior afinidade com cargas negativas. Parr e Yang propuseram que valores elevados de  $f(\vec{r})$  sobre determinadas regiões da molécula indicariam quais os sítios de maior reatividade (PARR; YANG, 1984).

Dada a dificuldade do cálculo analítico das  $f^i$  ( $i = +, -, 0$ ), em 1986, Yang e Mortier propuseram formas mais práticas para o cálculo destes índices, os Índices de Fukui Condensados aos Átomos (IFCA) (YANG; MORTIER, 1986).

Considerando um sistema com  $N$  elétrons, cuja reatividade se deseja estudar, como sendo representado por  $M$ , ao receber um elétron tal sistema conterà  $(N + 1)$  elétrons, passando a ser representado por  $M^-$ ; de forma análoga, ao perder um elétron temos a espécie  $M^+$ , com  $(N - 1)$  elétrons. Neste caso os IFCA's serão expressos por:

$$\begin{aligned} f_k^+ &= q_k(N + 1) - q_k(N), && \text{ataque de agentes nucleofílicos sobre o átomo } k; \\ f_k^- &= q_k(N) - q_k(N - 1), && \text{ataque de agentes eletrofílicos sobre o átomo } k; \\ f_k^0 &= \frac{1}{2} [q_k(N + 1) - q_k(N - 1)], && \text{ataque de radicais livres sobre o átomo } k; \end{aligned} \quad (1.11)$$

sendo que  $q_k(N + 1)$ ,  $q_k(N)$  e  $q_k(N - 1)$  representam as populações eletrônicas sobre o átomo  $k$ , respectivamente, nas espécies  $M^-$ ,  $M$  e  $M^+$ .

Os IFCA's apresentam uma grande vantagem com relação às formas apresentadas em (1.8)-(1.10), uma vez que tais índices já se encontram vinculados aos átomos do sistema em estudo e podem ser obtidos de cálculos simples de população eletrônica. No entanto, é importante salientar que, apesar de ser necessário o cálculo da população eletrônica de três espécies diferentes:  $M^-$ ,  $M$  e  $M^+$  (numa mesma geometria), a informação contida nos Índices de Fukui dizem respeito apenas a espécie  $M$ , cuja estrutura otimizada deverá ser utilizada nos cálculos.

No presente trabalho os IFCA's foram calculados para estruturas dos 3 polímeros estudados, através de uma abordagem DFT, utilizando-se o funcional híbrido B3LYP. Para o cálculo da população eletrônica da espécie neutra, utilizou-se uma abordagem RKS (*Restricted Kohn-Sham*) e para as espécies carregadas, com a inserção e retirada de um elétron, utilizou-se uma abordagem ROKS (*Restricted Open-shell Kohn-Sham*), visando evitar a contaminação por spin oriunda de um cálculo UKS (*Unrestricted Kohn-Sham*) (SZABO; OSTLUND, 1996; LEVINE, 1999; GALEMBECK; CARAMORI, 2003). Para os polímeros PPP e Poly-CyC, o conjunto de funções de bases 6-31G(2d)(1p) foi empregado. Para o Pt-DEBP em todos os átomos leves (C, H, P, Cl, O, N) empregou-se o conjunto de funções de base 6-31G, enquanto que para

o átomo de platina optou-se pelo uso de um conjunto de funções e base específico, Pt-mDZP (PASCHOAL et al., 2012).

As populações eletrônicas foram obtidas através do cálculo de cargas pelo método ESP (*Electrostatic Potential*) e análise populacional de Mulliken (LEVINE, 1999; LEWARS, 2010). Em todos os cálculos de IFCA, a presença do solvente foi simulada através do método PCM. Os cálculos foram realizados com o auxílio do pacote computacional GAMESS (SCHMIDT et al., 1993).

A escolha do método DFT/B3LYP para o cálculo dos Índices de Fukui deveu-se ao fato de tal metodologia incorporar de forma mais satisfatória a correlação eletrônica do que o método HF, conforme descrito na seção anterior. Optou-se por calcular os IFCA's utilizando-se de cargas ESP e de população eletrônica de Mulliken a fim de se comparar os resultados obtidos, uma vez que estes costumam ser sensíveis ao tipo de particionamento de carga adotado (ROY; PAL; HIRAO, 1999).

### 1.2.3 Cálculo do espectro de absorção óptica

Os espectros de absorção óptica teóricos das estruturas foram todos calculados com o auxílio do pacote computacional Orca (NEESE, 2013, 2012). Diferentes abordagens foram empregadas para cada sistema.

#### 1.2.3.1 PPP

Para este polímero a simulação do espectro de absorção óptica foi realizada através de uma abordagem RHF, com o método semiempírico ZINDO/S, em conjunção com o método de Interação de Configurações de primeiras excitações (CIS).

O método ZINDO/S é uma reparametrização sugerida por Ridley e Zerner (RIDLEY; ZERNER, 1973) do método INDO (*Intermediate Neglect of Differential Overlap*), desenvolvido inicialmente por Pople, Beveridge e Dobosh em 1967 (POPLE; BEVERIDGE; DOBOSH, 1967). Tem se mostrado um método bastante apropriado para o cálculo de espectro de absorção óptica de moléculas orgânicas de médio e grande porte, assim como para moléculas inorgânicas e contendo metais de transição (LEVINE, 2001; LEWARS, 2010).

De fato, a fim de se obter uma melhor descrição dos estados excitados, cálculos de estrutura eletrônica empregando-se o método ZINDO/S devem ser realizados em conjunção com métodos que considerem a interação entre configurações, como o CIS (*Configuration Interaction of*

*Singles excitations*). De forma geral, o espectro de absorção é obtido da diferença de energia entre o estado excitado e o estado fundamental da molécula, sem levar em consideração possíveis relaxações estruturais (também denominada transição vertical). Foram avaliadas 10 transições (raízes) para cada estrutura, sendo consideradas apenas as transições entre estados singletos.

### 1.2.3.2 Pt-DEBP

Para o estudo das propriedades ópticas do Pt-DEBP empregou-se a teoria do funcional da densidade dependente do tempo (TD-DFT), uma vez que não há parametrização padrão no ZINDO para a descrição do átomo de platina.

O método TD-DFT, baseia-se na solução das equações de Kohn-Sham dependentes do tempo (Seção 1.2.2). Para tanto a Equação (1.5) é reescrita de modo a incorporar a dependência temporal de  $\rho$ ,  $v_{xc}$ ,  $\psi^{KS}$  e o potencial externo ( $v_{ext}$ ):

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} + \int \frac{\rho(\vec{r}_2, t)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + v_{xc}(\vec{r}_1, t) + v_{ext}(t) \right\} \psi_i^{KS}(\vec{r}_1, t) = i \frac{\partial}{\partial t} \psi_i^{KS}(\vec{r}_1, t). \quad (1.12)$$

O TD-DFT se baseia em um teorema, proposto por Runge e Gross (RUNGE; GROSS, 1984), o qual assegura a correspondência unívoca entre o potencial externo ( $v_{ext}(t)$ ) e a densidade eletrônica resultante ( $\rho(\vec{r}, t)$ ) para um sistema de muitos corpos que evolui a partir de um dado estado inicial  $\psi_0^{KS} = \psi^{KS}(\vec{r}, 0)$ . Tal teorema assegura que é possível identificar o potencial externo agindo sobre o sistema a partir da densidade, e desta forma definir o Hamiltoniano associado. De posse do Hamiltoniano pode-se então se obter todas as propriedades de interesse do sistema (GROSS; MAITRA, 2012).

Em particular para o cálculo de espectros de absorção, onde a excitação externa não é muito intensa, geralmente são empregadas aproximações de resposta linear onde as soluções independentes do tempo, obtidas para o sistema no estado fundamental, são perturbadas por um fraco potencial externo oscilante e propagadas no tempo através da Equação (1.12). Tal abordagem permite a obtenção de dipolos dependentes do tempo e tensores de polarizabilidades, que possibilitam determinar as características associadas às transições entre os estados, induzidas pela excitação externa (GROSS; MAITRA, 2012; STRUBBE et al., 2012).

Em geral o TD-DFT é computacionalmente mais dispendioso do que o método semiempírico ZINDO/S. Neste sentido, a fim de reduzir o custo computacional, as ramificações laterais das estruturas otimizadas dos oligômeros do Pt-DEBP ( $Bu_3$ ) foram removidas e substituídas por

átomos de hidrogênio. Tal abordagem é razoável, uma vez que interações estéricas inter-cadeias foram previamente consideradas durante a otimização; espera-se assim que o efeito indutivo das ramificações seja relativamente pequeno, de modo a não influenciar apreciavelmente na posição do pico principal dos oligômeros.

Empregou-se um conjunto de funções de base 6-31G na descrição dos átomos leves. Pseudopotenciais quasirelativísticos e o conjunto de funções de base SSD foram utilizados na descrição do átomo de platina (ANDRAE et al., 1990).

### 1.2.3.3 Poly-CyC

A simulação do espectro de absorção do *dye* polimerizado, Poly-CyC, é de fato um desafio. É conhecido que o espectro UV/Vis de *dyes* que absorvem no infravermelho não é facilmente simulado por métodos tradicionais como o ZINDO ou mesmo o TD-DFT (FABIAN, 2010). A fim de melhorar a capacidade preditiva para estes materiais, correções baseadas em combinações lineares e parâmetros de ajustes têm sido propostas (MEGUELLATI; LADAME; SPICHTY, 2011).

Em especial no que tange à simulação de polimetinas, como o CyC (unidade básica do Poly-CyC), uma discrepância considerável tem sido observada com relação à posição do pico principal experimental e predito, tanto através de cálculos TD-DFT, como ZINDO/CIS. Por outro lado uma melhora significativa dos resultados é observada empregando-se abordagens mais incomuns para este tipo de cálculo, como AM1/CIS e PM3/CIS (FABIAN, 2010).

Neste sentido, no presente trabalho, optou-se por se empregar diferentes abordagens a fim de avaliar o espectro de absorção das unidades monoméricas do Poly-CyC. Para tanto, os seguintes métodos foram utilizados: TD-DFT/B(X)3LYP/6-31G, ZINDO/CIS, AM1/CIS e PM3/CIS. O funcional híbrido X3LYP foi empregado na abordagem de otimização 01, a fim de descrever de forma mais satisfatória a interação entre o contra-íon e a molécula orgânica. Tal funcional é parametrizado a fim de melhor representar a interação entre estruturas não ligadas (XU; GODDARD, 2004).

A metodologia que apresentou melhor resultados para as unidades monoméricas foi empregada no cálculo do espectro de oligômeros.

### 1.2.3.4 Análise da evolução dos espectros com o número de unidades

A fim de avaliar a diferença entre as características ópticas de cada sistema, empregou-se a relação exponencial proposta por Meier *et al.* para o ajuste da posição do pico principal do

espectro em função do número de unidades (MEIER; STALMACH; KOLSHORN, 1997):

$$\lambda(n) = \lambda_{\infty} - \Delta\lambda e^{-a(n-1)}, \quad (1.13)$$

sendo que  $n$  representa o número de unidades de repetição do polímero;  $\Delta\lambda = |\lambda_1 - \lambda_{\infty}|$  representa o deslocamento total do pico de absorção causado pela conjugação estendida. Considerando que  $\lambda_1$  representa a posição do pico principal do espectro de absorção relativo a uma unidade de repetição ( $n = 1$ ) e  $\lambda_{\infty}$  a posição do pico principal para  $n \rightarrow \infty$ ,  $\Delta\lambda$  carrega informações acerca do efeito da conjugação na posição do pico principal do espectro de absorção. Por fim o parâmetro  $a$  indica o quão rápido o limite de convergência,  $\lambda_{\infty}$ , é atingido (MEIER; STALMACH; KOLSHORN, 1997).

Usando a Equação (1.13), o comprimento de conjugação efetivo ( $n_{ef}$ ) dos polímeros pode então ser avaliado. Meier *et al.* sugerem uma maneira de avaliar  $n_{ef}$  assumindo um limite de detecção de  $\sim 1$  nm, de modo que:

$$\lambda_{\infty} - \lambda_{ef} \leq 1,0 \text{ nm}, \quad n_{ef} \approx \frac{\ln(\Delta\lambda)}{a} + 1,0, \quad (1.14)$$

onde  $\lambda_{ef}$  representa a posição do pico de absorção óptica na condição  $n = n_{ef}$  para o polímero em questão. De posse destes parâmetros pode-se, por fim, avaliar características relativas à resposta dos sistemas a variações do comprimento de conjugação dos mesmos, e deste modo acessar detalhes acerca de sua sensibilidade a possíveis cisões da cadeia principal.

Uma vez que os parâmetros  $n_{ef}$  definem o número mínimo de unidades necessário para a descrição de propriedades relevantes dos polímeros em estudo, buscou-se empregar oligômeros com  $n_{ef}$  unidades (ou as maiores estruturas consideradas) nos cálculos de IFCA dos polímeros em estudo.

## 1.3 Resultados e Discussões

### 1.3.1 Estudo estrutural

#### 1.3.1.1 PPP

A Figura 1.10 ilustra a unidade básica de repetição do PPP. Como se pode observar a estrutura básica deste polímero é composta por dois anéis benzênicos ligados através de uma ligação simples. Tal característica permite, *a priori*, que a rotação dos anéis em torno desta

ligação ocorra de forma relativamente fácil, conferindo grande flexibilidade conformacional à cadeia polimérica. Além disso, o polímero apresenta braços laterais extensos que dificulta o seu estudo conformacional.

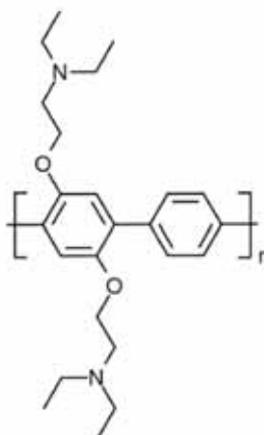


Figura 1.10: Estrutura básica de repetição do PPP.

É conhecido que diversas propriedades de polímeros orgânicos conjugados são intimamente relacionadas às características estruturais da cadeia polimérica, de modo que ramificações laterais não influem de forma apreciável nestas características. No entanto interações estéricas entre cadeias laterais de unidades adjacentes podem ter um papel importante na conformação da cadeia principal do polímero, alterando assim as suas propriedades (BATAGIN-NETO et al., 2013). Deste modo, visando melhor avaliar a disposição das ramificações laterais deste polímero, estudos amostrais, similares aos realizados os polímeros MEH-PPV e P3HT em (BATAGIN-NETO et al., 2013), foram realizados para o monômero do PPP.

Para a obtenção do monômero hydrogenou-se as terminações da unidade de repetição do polímero. O estudo da posição de menor energia dos braços laterais foi realizado travando-se a cadeia principal numa conformação planar e efetuando-se uma série de cálculos de dinâmica molecular (DM) nos braços laterais da estrutura do monômero. A dinâmica molecular foi realizada empregando-se o software Gabedit 2.4.0 (ALLOUCHE, 2011) com o campo de força AMBER99 e utilizando-se os parâmetros delineados na Seção 1.2.1. Desta forma, um total de 50 estruturas foram obtidas e posteriormente completamente otimizadas dentro de uma abordagem RHF/PM6/COSMO.

A Figura 1.11 ilustra o calor de formação dos confôrmeros obtidos. Tal grandeza refere-se à quantidade de energia liberada ou absorvida na síntese de uma dada substância a partir de seus elementos, de modo que confôrmeros com menor calor de formação são esperados serem mais estáveis. As linhas pontilhadas subdividem o gráfico em intervalos de energia  $kT$ , referentes à

temperatura ambiente (300 K).

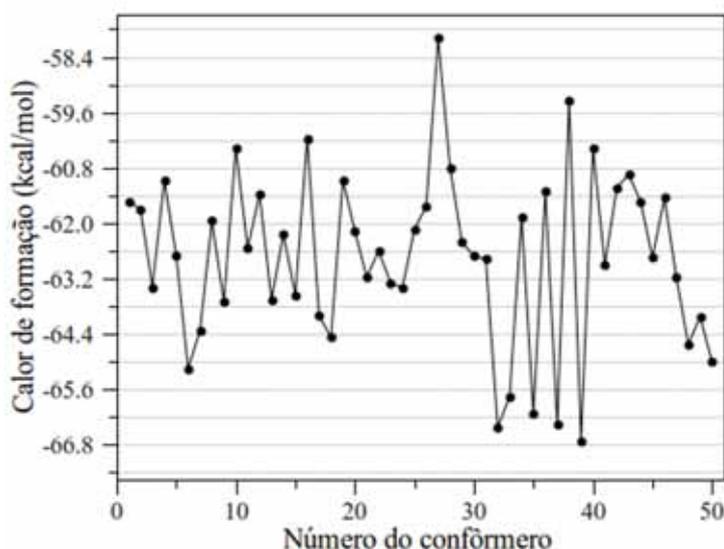


Figura 1.11: Gráfico do calor de formação dos 50 confômeros obtidos via DM do monômero do PPP.

Uma variação total de 8,658 kcal/mol ( $14,5 kT$ ) pode ser observada entre os confômeros de maior e menor calor de formação, a qual se deve principalmente às diferentes conformações do braço lateral da estrutura monomérica. A Tabela 1.1 apresenta dados de estrutura eletrônica dos monômeros de maior e menor calor de formação, assim como o desvio padrão destas propriedades com relação ao valor médio de todas as estruturas calculadas.

Tabela 1.1: Comparação entre as propriedades dos confômeros de estruturas monoméricas do PPP.

Confômeros	Calor de Formação (kcal)	Momento de Dipolo (D)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	LUMO-HOMO (eV)
27	-58,006	1,539	-8,324	-0,330	7,994
32	-66,370	3,903	-8,481	-0,405	8,076
35	-66,087	3,946	-8,483	-0,440	8,043
37	-66,314	2,912	-8,396	-0,462	7,934
39 <sup>a</sup>	-66,664	2,842	-8,392	-0,429	7,963
Valor médio	-62,699	2,787	-8,412	-0,405	8,007
Desvio padrão	1,851	0,976	0,087	0,053	0,092

<sup>a</sup> confômero de menor energia obtido.

A Figura 1.12 apresenta a estrutura destes confômeros. Como se pode notar não há uma variação significativa nas propriedades eletrônicas dos diferentes monômeros. Um maior desvio relativo é observado no valor do dipolo elétrico, o que já era de certa forma esperado. Dado o tamanho reduzido do monômero, a posição dos braços laterais tendem a influenciar aprecia-

velmente esta propriedade, tal dependência, contudo, deve ser reduzida em estruturas maiores. As estruturas de menor energia não apresentam um padrão da posição dos braços laterais. De modo geral nota-se que estruturas mais estáveis possuem ramificações perpendiculares à cadeia principal.

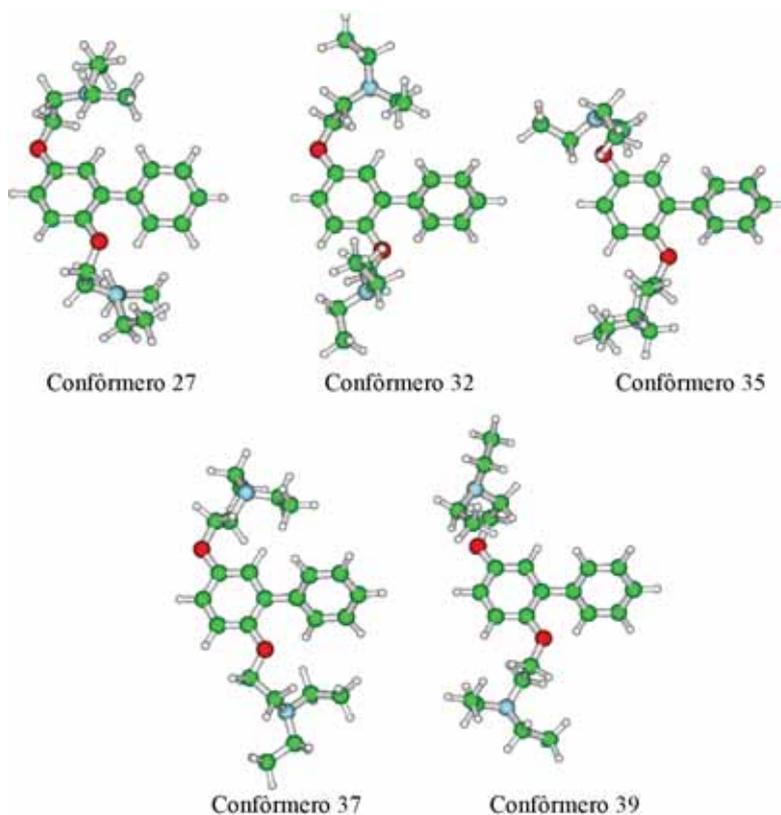


Figura 1.12: Estrutura dos monômeros do PPP que apresentaram valores do calor de formação relativamente altos (estrutura 27) e baixos (estruturas 32, 35, 37 e 39).

Optou-se por não se realizar um estudo sistematizado do ângulo diedral entre os anéis do monômero do PPP, uma vez que pouca informação poderia ser obtida desta estrutura. De fato, “efeitos de borda” estariam menos presentes em estruturas maiores, como o dímero. Em adição, o estudo do dímero propicia uma melhor descrição da influência dos braços laterais na conformação da cadeia principal do polímero.

Deste modo, o estudo do ângulo diedral entre os anéis do polímero PPP foi realizado de forma amostral através do dímero. Estruturas iniciais com diferentes ângulos diedrais entre anéis adjacentes foram confeccionadas randomicamente através de um software especificamente desenvolvido em Fortran 90. Em todas as estruturas foi considerada a posição do braço lateral do monômero de menor energia obtido (conformero 39 - Figura 1.12) a qual foi mantida inicialmente bloqueada durante a otimização. Tal simplificação mostra-se interessante uma vez que as ramificações adjacentes se encontram relativamente distantes, o que dificulta a interação

estérica entre elas.

Na Figura 1.13 é apresentada a estrutura do dímero e a nomenclatura empregada na análise dos ângulos diedrais entre os anéis. A Figura 1.14 mostra o calor de formação em função dos ângulos diedrais obtidos após a otimização (gráfico subdividido em intervalos de energia  $kT$ ). Por fim, a Figura 1.15 ilustra a distribuição percentual de estruturas nos ângulos diedrais em intervalos de  $5^\circ$ .

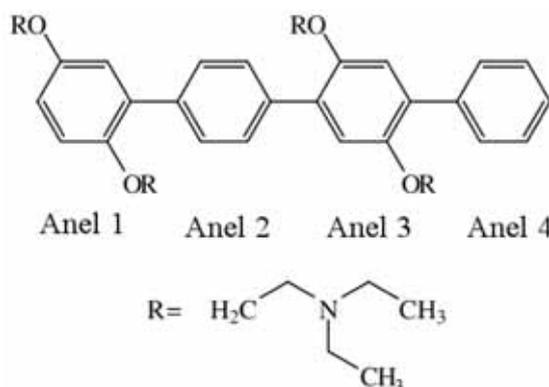


Figura 1.13: Estrutura do dímero do PPP e representação dos anéis cujos ângulos diedrais foram avaliados.

A Tabela 1.2 apresenta os valores dos ângulos obtidos da média ponderada, baseada no peso de Boltzmann ( $f_i^B$ ), dado pela diferença entre o calor de formação de cada estrutura ( $E_i$ ) com relação ao valor médio obtido considerando-se todas as estruturas ( $E_m$ ).

$$f_i^B = e^{-\frac{E_i - E_m}{k_B T}} \quad \langle \theta \rangle = \frac{\sum_i \theta_i \cdot f_i^B}{\sum_i f_i^B} \quad (1.15)$$

Tabela 1.2: Ângulo médio entre os anéis da estrutura principal de dímeros do PPP.

Ângulos	Anéis 1 e 2	Anéis 2 - 3	Anéis 3 - 4
$\langle \theta \rangle$	45,761	42,744	42,567

Como se pode notar nas Figuras 1.14 e 1.15, um ângulo diedral em torno de  $45^\circ$  (em módulo) é obtido para a maioria das estruturas avaliadas. Uma conformação com ângulos em torno de  $45^\circ$  é de fato esperada em estruturas bifênlicas, contudo um pequeno desvio é observado para ângulos menores, o que sugere que a presença dos braços laterais, apesar de não influenciar apreciavelmente na conformação estrutural da cadeia polimérica, tende a tornar a estrutura levemente mais planar.

Os ângulos diedrais médios elevados, descritos na Tabela 1.2, configuram um primeira explicação para a ausência de resposta dosimétrica dos sistemas baseados nos polímeros PPP e

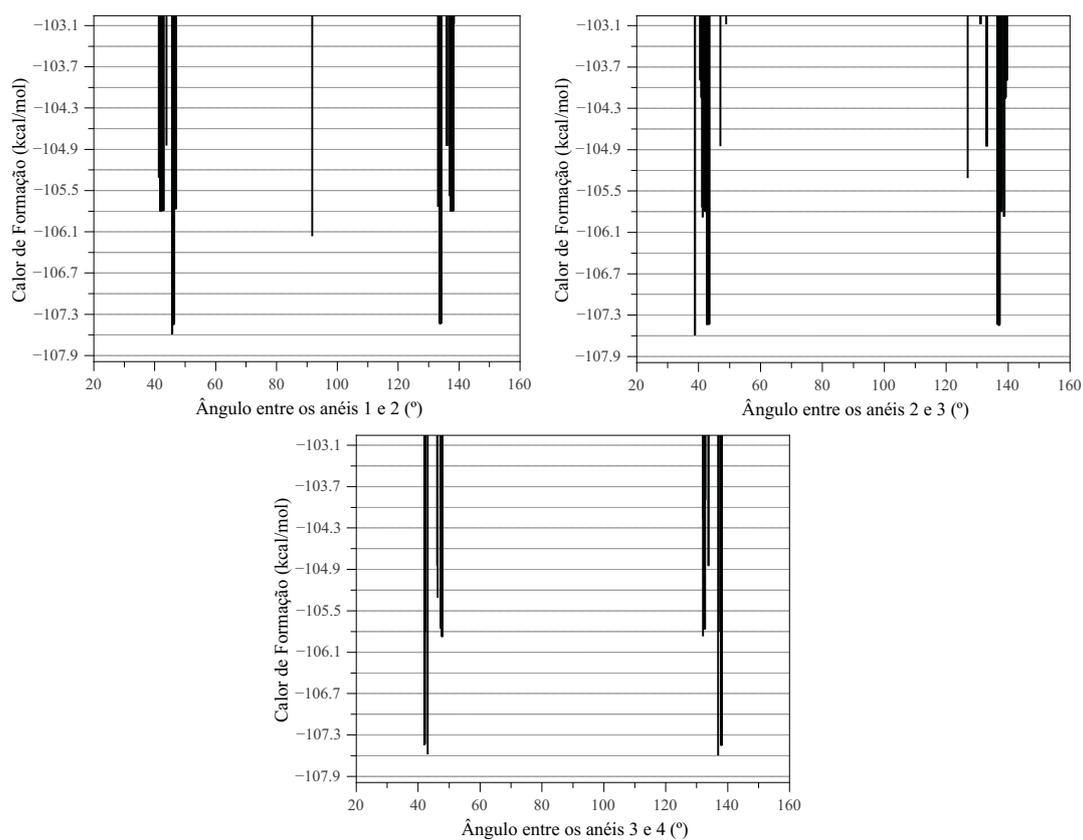


Figura 1.14: Calor de formação dos dímeros do PPP em função dos ângulos diedrais entre anéis adjacentes das estruturas otimizadas.

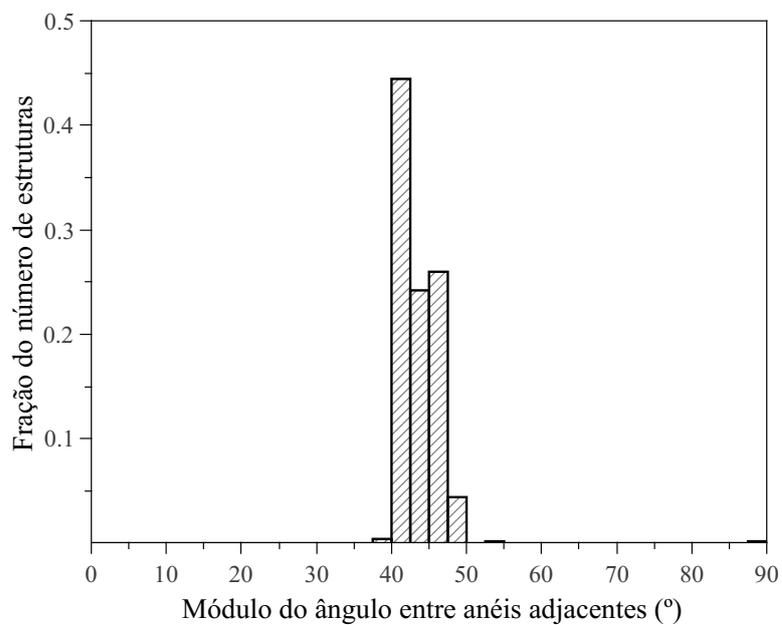


Figura 1.15: Distribuição percentual dos ângulos diedrais observados nos dímeros do PPP após a otimização

PPP-Br. A presença de diedrais relativamente altos resulta, em geral, num baixo comprimento de conjugação efetivo do polímero, fazendo com que estes sistemas apresentem, em princípio, uma menor resposta a alterações do comprimento da cadeia induzidas, por exemplo, pelo ataque de radicais.

Oligômeros maiores do PPP foram construídos a partir das estruturas do monômero mais estável obtido. Os ângulos entre os anéis adjacentes foram então ajustados de acordo com os valores médios apresentados na Tabela 1.2 e as estruturas resultantes otimizadas numa abordagem RHF/PM6/COSMO. Durante a otimização, os ângulos diedrais da estrutura principal foram mantidos bloqueados. As geometrias finais obtidas foram então utilizadas na análise do espectro de absorção e índices de reatividade do polímero.

Apesar das alterações estruturais promovidas pelos braços laterais serem relativamente pequenas, optou-se por mantê-los no estudo de cadeias maiores, a fim de avaliar se os mesmos configuram sítios reativos para a incorporação de radicais.

### 1.3.1.2 Pt-DEBP

Uma análise estrutural do Pt-DEBP foi inicialmente realizada de forma similar ao PPP, contudo, uma vez que este polímero apresenta uma unidade de repetição bastante assimétrica, o estudo das estruturas monoméricas não foi efetuado. Optou-se apenas por se avaliar os ângulos diedrais da cadeia principal da estrutura do dímero (Figura 1.9). Não foi também realizado o estudo da disposição dos braços laterais por amostragem, sendo considerada apenas uma conformação obtida da pré-otimização da estrutura do dímero.

No caso do Pt-DEBP, as ramificações laterais *Bu* apresentam uma menor liberdade de rotação em torno das ligações simples devido a impedimentos estéricos impostos pela presença dos grupos butila vizinhos. Em adição, pouca interação é esperada entre as ramificações de unidades adjacentes, dada a distância imposta pelo grupo bifênol da cadeia principal. Deste modo um estudo específico da disposição das ramificações não se mostra interessante para este polímero. Por outro lado, a presença destas ramificações não pode ser desconsiderada nas otimizações de geometria, uma vez que estas poderiam influenciar na conformação da cadeia principal do polímero, e deste modo alterar as propriedades ópticas de interesse.

Neste estudo considerou-se como estrutura dimérica do Pt-DEBP geometrias com dois átomos de platina. Uma vez que o polímero é obtido inicialmente dos complexos planares *trans* –  $[Pt(PBu_3)_2Cl_2]$  (FRATODDI et al., 2007), optou-se por se empregar átomos de cloro, ao invés de hidrogênio, nas terminações dos oligômeros. A Figura 1.16 ilustra a estrutura di-

mérica considerada, bem como a conformação adotada para a ramificação lateral.

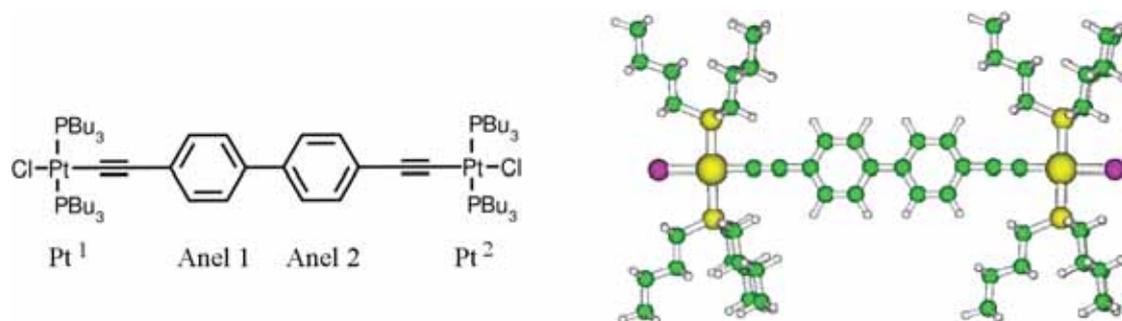


Figura 1.16: Estrutura dimérica considerada no estudo estrutural do polímero Pt-DEBP.

De forma similar ao realizado para o PPP, 150 estruturas com ângulos diedrais aleatórios entre os anéis benzênicos e entre os grupos  $\text{Pt}-(\text{PBu}_3)_2$  foram confeccionadas e otimizadas numa abordagem RHF/PM6/COSMO. Na Tabela 1.3 são apresentados os valores médios do módulo dos ângulos diedrais avaliados. A Figura 1.17 apresenta o calor de formação (subdividido em intervalos de energia  $kT$ ) em função dos ângulos diedrais obtidos após a otimização.

Tabela 1.3: Ângulo médio entre anéis e os grupos  $\text{Pt}-(\text{PBu}_3)_2$  adjacentes da estrutura principal de dímeros do Pt-DEBP.

Ângulos	$\text{Pt}^1$ e Anel 1	Anéis 1 e 2	$\text{Pt}^2$ e Anel 2	$\text{Pt}^1$ e $\text{Pt}^2$
$\langle \theta \rangle$	4,054	53,851	27,551	70,642

Como se pode notar, o grupo  $\text{Pt}^1-(\text{PBu}_3)_2$  e o anel 1 apresentam uma tendência de se alinharem numa conformação planar, ao mesmo tempo em que o grupos  $\text{Pt}^1-(\text{PBu}_3)_2$  e  $\text{Pt}^2-(\text{PBu}_3)_2$  tendem a se posicionar perpendicularmente um em relação ao outro. Novamente o grupo bifenil apresenta ângulos diedrais próximos a  $45^\circ$ , contudo um desvio para ângulos maiores é observado, o qual pode ser atribuído à sobreposição das interações anel/ $\text{Pt}-(\text{PBu}_3)_2$  (alinhamento a  $0^\circ$ ) e  $\text{Pt}^1-(\text{PBu}_3)_2/\text{Pt}^2-(\text{PBu}_3)_2$  (alinhamento perpendicular). Tal resultado reforça a hipótese de que as ramificações laterais possuem grande influência na conformação estrutural da cadeia principal do polímero.

De forma análoga ao PPP, a presença de diedrais relativamente elevados, apresentados na Tabela 1.3, sugere que sistemas baseados no polímero Pt-DEBP não devem apresentar alta sensibilidade às alterações do comprimento de conjugação, induzidas pelo ataque de radicais. De fato, tal sistema apresenta uma faixa de resposta bastante inferior em relação ao MEH-PPV, o qual apresenta ângulos médios inferiores a  $20^\circ$  entre unidades adjacentes (BATAGIN-NETO et al., 2013, 2011). No entanto, cabe ressaltar que o Pt-DEBP possui uma estrutura mais complexa do que o PPP e o MEH-PPV; seu espectro de absorção é influenciado pela presença do centro

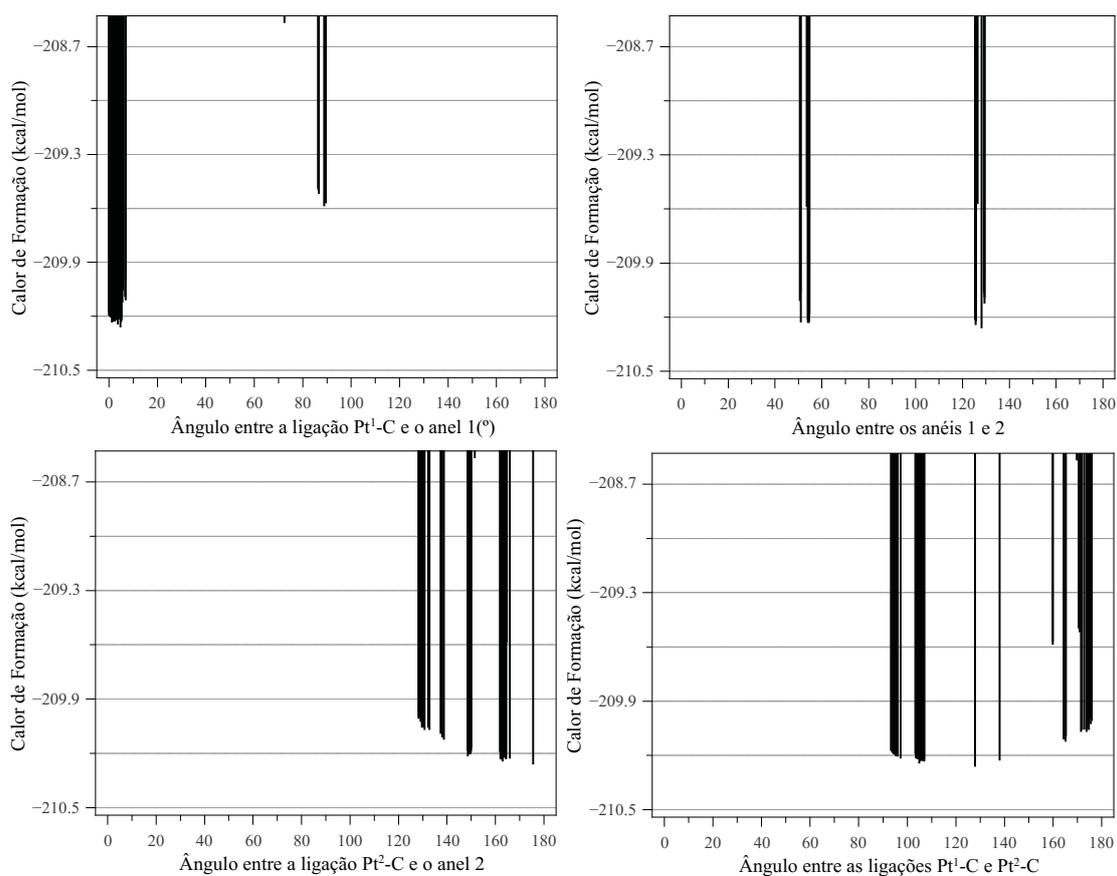


Figura 1.17: Calor de formação dos dímeros do Pt-DEBP em função dos ângulos diedrais entre anéis e os grupos Pt-(PBU<sub>3</sub>)<sub>2</sub> adjacentes das estruturas otimizadas.

metálico em sua estrutura, de modo que transições metal-ligante, ou mesmo centradas sobre o metal, são relevantes nas características do espectro (LIU et al., 2002), tal propriedade dificulta analisá-lo de forma similar aos outros polímeros.

Estruturas maiores do Pt-DEBP foram construídas considerando-se os ângulos médios descritos na Tabela 1.3 entre os anéis e os grupos Pt-(PBU<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Para todos os casos, a posição dos braços foi considerada a mesma apresentada na Figura 1.16. Os oligômeros foram posteriormente otimizados, numa abordagem RHF/PM6/COSMO, considerando-se os ângulos diedrais da cadeia principal bloqueados.

### 1.3.1.3 Poly-CyC

No estudo da unidade básica de repetição do *dye* polimerizado, Poly-CyC, optou-se por se empregar diferentes abordagens de otimização:

- Abordagem 01: considerando explicitamente o contra-íon perclorato com otimização de

toda a estrutura;

- Abordagem 02: considerando uma estrutura principal catiônica (sem o contra-íon) com otimização de toda a estrutura;
- Abordagem 03: considerando uma estrutura principal catiônica (sem o contra-íon) com ligações bloqueadas.

Para cada abordagem diferentes métodos foram utilizados: DFT/B(X)3LYP/6-31G, AM1/CIS, PM3/CIS e PM6/CIS. As Figuras 1.18-1.20 ilustram as estruturas obtidas em cada caso.

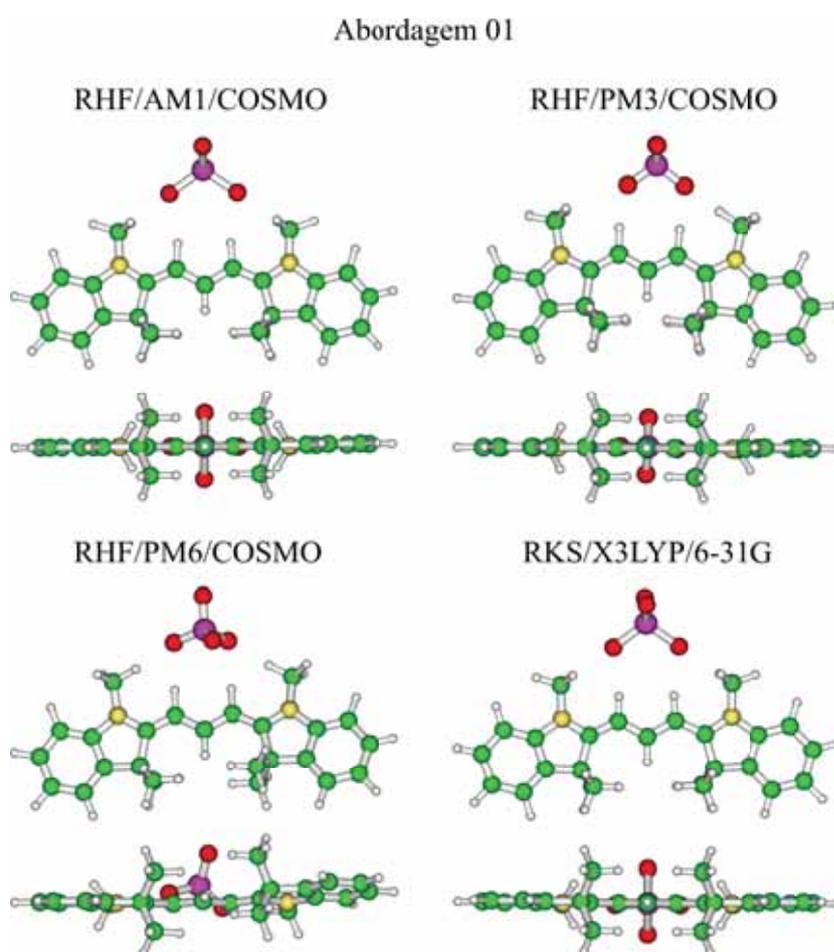


Figura 1.18: Estrutura otimizada do monômero do Poly-CyC através da abordagem de otimização 01.

Como se pode notar, as estruturas otimizadas através das diferentes abordagens são bastante similares entre si. De modo geral, estas apresentam uma conformação aproximadamente planar. Em especial as estruturas obtidas através do método PM6 apresentam maiores desvios com relação à planaridade.

## Abordagem 02

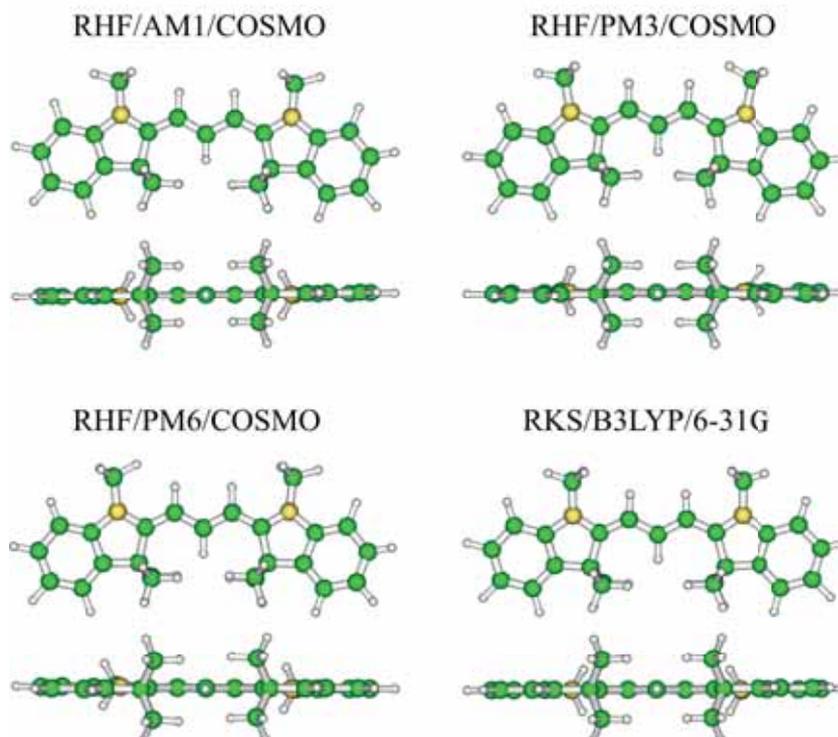


Figura 1.19: Estrutura otimizada do monômero do Poly-CyC através da abordagem de otimização 02.

A Tabela 1.4 ilustra o desvio quadrático médio das posições atômicas (RMSD) obtidos para os diferentes métodos semiempíricos, comparados em relação às estruturas obtidas pelo método DFT. Os valores de RMSD foram obtidos com o auxílio do pacote computacional Qmol (GANS; SHALLOWAY, 2001). Desvios advindos das posições atômicas dos hidrogênios não foram considerados no cálculo de RMSD, a fim de minimizar o efeito de possíveis rotações de grupos metil na comparação.

Tabela 1.4: Desvio quadrático médio das estruturas otimizadas pelos métodos semiempíricos em relação às conformações obtidas pelo DFT nas diferentes abordagens.

Método Semiempírico	Abordagem de otimização		
	01	02	03
AM1	0,052	0,128	0,152
PM3	0,358	0,395	0,404
PM6	0,650	0,182	0,286

Como se pode notar, um menor desvio relativo é obtido para o método AM1 em todas as abordagens consideradas, o que sugere este método como o mais apropriado para o estudo

## Abordagem 03

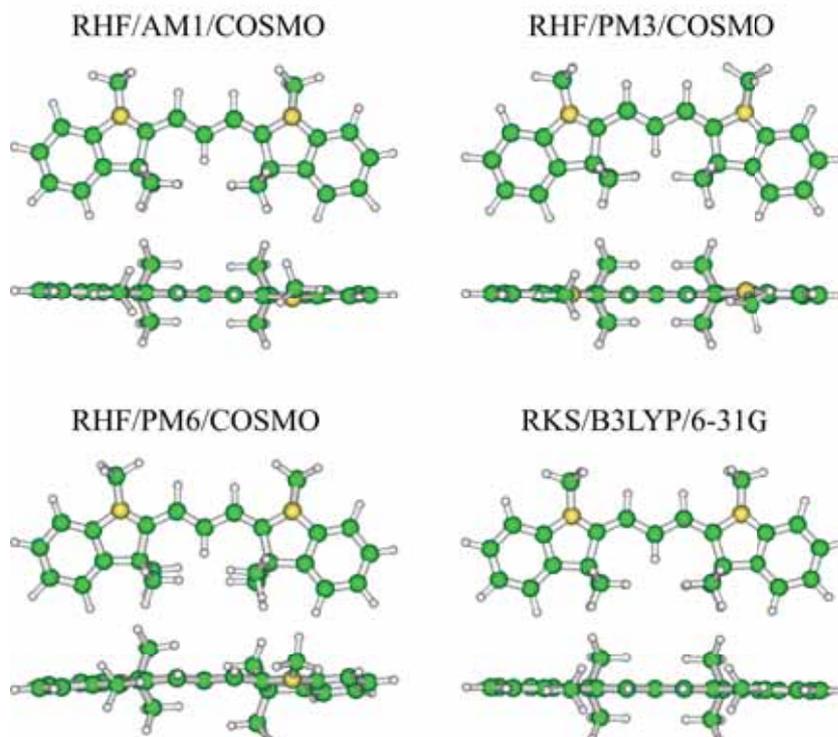


Figura 1.20: Estrutura otimizada do monômero do Poly-CyC através da abordagem de otimização 03.

conformacional destes compostos.

Visando melhor avaliar qual o método mais adequado, tanto para a o estudo conformacional, como para a simulação do espectro de absorção dos oligômeros do Poly-CyC, cálculos do espectro de absorção das unidades monoméricas do polímero (obtidas pelas diferentes abordagens) foram realizados e os resultados comparados com dados experimentais relativos ao *dye* CyC (GEIGER et al., 2008).

Como discutido anteriormente, a simulação do espectro destes *dyes* não é um assunto trivial uma vez que grandes desvios são comumente observados ao se empregar métodos tradicionais como o ZINDO/CIS e TD-DFT (FABIAN, 2010). Neste sentido o estudo do espectro de absorção do monômero foi realizado considerando-se distintas abordagens: ZINDO/CIS, TD-DFT, AM1/CIS e PM3/CIS. Estes dois últimos métodos foram incluídos uma vez que os mesmos têm apresentado resultados superiores aos dois primeiros na simulação do espectro de cianinas (FABIAN, 2010).

A Tabela 1.5 apresenta a posição do pico principal obtido empregando-se os diferentes métodos e distintas abordagens de otimização. O valor experimental reportado por Geiger *et al.*

para o *dye* CyC é também apresentado (GEIGER et al., 2008).

Tabela 1.5: Posições do pico principal do espectro de absorção teórico da unidade monomérica do Poly-CyC, obtidas através de distintas metodologias e diferentes abordagens de otimização.

Abordagem	Método de otimização	Posição do pico principal do espectro de absorção (nm)			
		ZINDO/CIS	TD-DFT/B3LYP	AM1/CIS	PM3/CIS
01	AM1	496,1	326,3	599,4	637,6
	PM3	496,1	312,1	585,1	623,7
	PM6	485,0	311,7	579,6	616,9
	X3LYP	491,4	320,3	593,3	626,4
02	AM1	493,7	337,0	568,7	605,3
	PM3	480,9	325,0	556,8	590,9
	PM6	483,8	327,0	555,0	588,7
	B3LYP	488,9	330,8	560,7	593,0
03	AM1	466,7	366,7	525,0	556,4
	PM3	449,5	354,6	466,7	534,7
	PM6	460,8	354,9	517,5	547,3
	B3LYP	484,8	344,9	553,3	585,8
<b>Experimental: 553,0</b>					

Dentre as diferentes abordagens empregadas na simulação do espectro de absorção, os melhores resultados foram obtidos para o método AM1/CIS, em especial para a segunda abordagem de otimização, onde uma menor variação da posição dos picos foi observada para diferentes métodos. Os resultados obtidos pelos métodos ZINDO/CIS e TD-DFT/B3LYP apresentam grandes desvios com relação ao valor experimental, nestes métodos a posição do pico principal é sub-estimada, de forma similar ao reportado por Fabian *et al.* (FABIAN, 2010). Por fim, no caso da abordagem PM3/CIS os resultados mostram-se bastante oscilantes em função da abordagem de otimização empregada, sendo, em média, menos compatíveis com os dados experimentais. Neste sentido, considerando-se os resultados acima apresentados, optou-se por se empregar a abordagem 02/AM1 e AM1/CIS, respectivamente, para a otimização de estrutura e simulação do espectro de absorção dos oligômeros do Poly-CyC.

### 1.3.2 Propriedades ópticas

Considerando o mecanismo proposto para o sistema MEH-PPV/CHCl<sub>3</sub>, a resposta das soluções à irradiação se encontra atrelada à variação do comprimento de conjugação induzida pelo ataque de radicais. Neste sentido, espera-se que a extensão da resposta do sistema seja diretamente proporcional à sensibilidade das propriedades ópticas do polímero à alteração do comprimento efetivo de conjugação dos mesmos.

A fim de avaliar características associadas à sensibilidade intrínseca de cada sistema, cálculos dos espectros de absorção dos polímeros PPP, Poly-CyC e Pt-DEBP foram realizados e os resultados foram então comparados com os dados obtidos para o MEH-PPV. A evolução do espectro de absorção de cada polímero foi avaliada considerando-se oligômeros com distintos comprimentos de conjugação. A fim de se obter parâmetros que permitam comparar os diferentes sistemas, ajustes foram realizados empregando-se a Equação (1.13).

As Figuras 1.21, 1.22, 1.23 e 1.24 apresentam a evolução dos espectros de absorção com relação ao número de unidades monoméricas dos diferentes polímeros. Em estruturas monoméricas, posições dos picos principais relativas às transições HOMO-LUMO (não necessariamente relativas ao pico principal) foram consideradas no ajuste das curvas. Nenhum padrão pôde ser observado no caso do Pt-DEBP, o que confirma a influência significativa do centro metálico nas transições ópticas deste material. Devido à ausência de padrão, optou-se por não se realizar o ajuste para este polímero.

A Tabela 1.6 ilustra os parâmetros obtidos relativos à Equação (1.13). Dados relativos ao MEH-PPV foram obtidos de trabalhos anteriores (BATAGIN-NETO, 2009; BATAGIN-NETO et al., 2013) e recalculados seguindo a presente abordagem. O parâmetro, comprimento efetivo, apresentado na tabela, representa o tamanho médio do oligômero com  $n_{ef}$  unidades, calculado pela multiplicação de  $n_{ef}$  pelo comprimento médio de uma unidade monomérica, em angstroms.

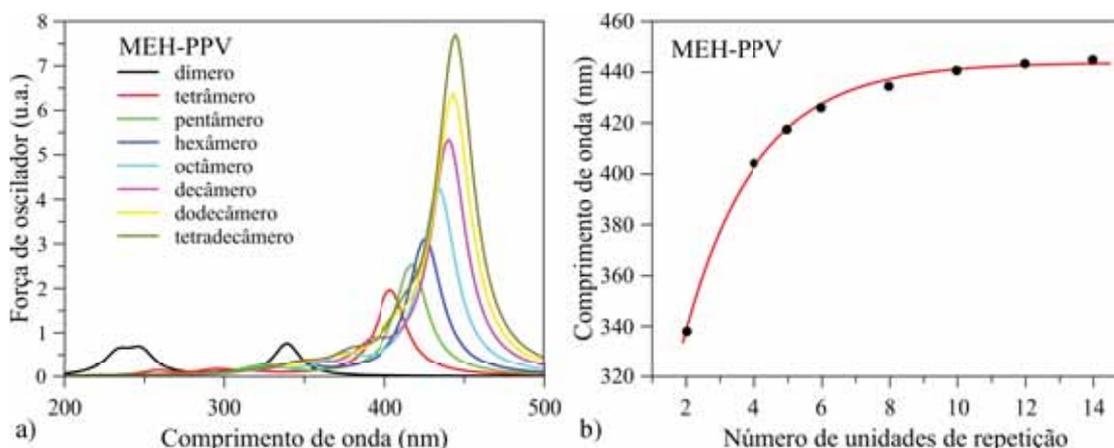


Figura 1.21: Evolução do espectro de absorção de oligômeros do polímero MEH-PPV: a) espectros teóricos obtidos para oligômeros com diferentes comprimentos; b) alteração da posição do pico principal do espectro de absorção em função do número de unidades de repetição e ajuste obtido segundo a Equação (1.13).

Como se pode observar, as curvas de ajuste descrevem de forma satisfatória a evolução dos espectros considerados. Com relação aos valores absolutos de  $\lambda_{\infty}$ , obtidos no limite de cadeias infinitas, um desvio relativo de aproximadamente 10%, com relação ao valor experimental,

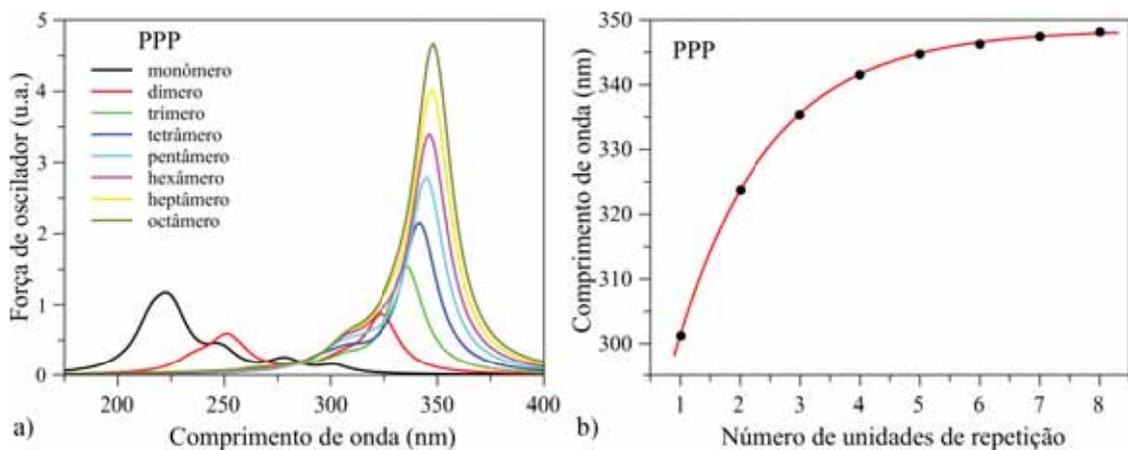


Figura 1.22: Evolução do espectro de absorção de oligômeros do polímero PPP: a) espectros teóricos obtidos para oligômeros com diferentes comprimentos; b) alteração da posição do pico principal do espectro de absorção em função do número de unidades de repetição e ajuste obtido segundo a Equação (1.13).

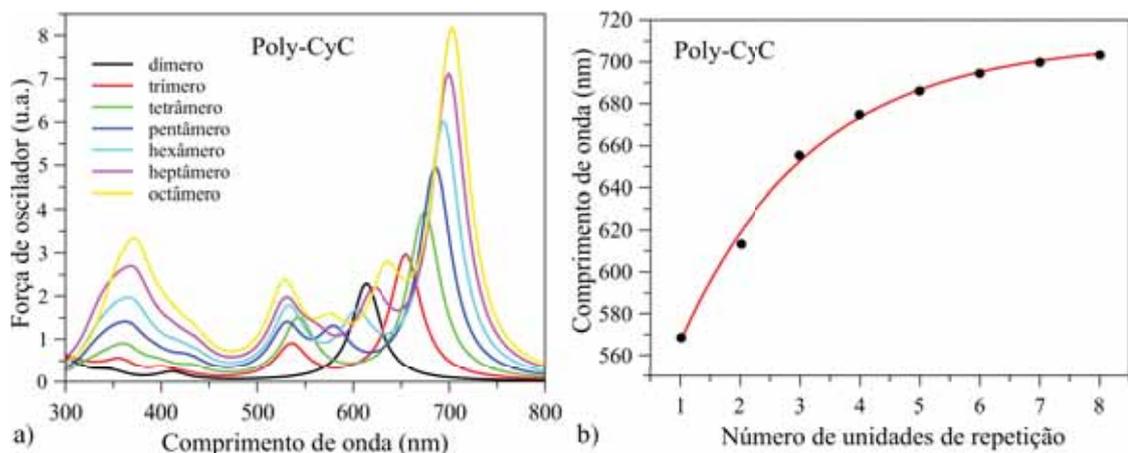


Figura 1.23: Evolução do espectro de absorção de oligômeros do *dye* polimerizado Poly-CyC: a) espectros teóricos obtidos para oligômeros com diferentes comprimentos; b) alteração da posição do pico principal do espectro de absorção em função do número de unidades de repetição e ajuste obtido segundo a Equação (1.13).

$\lambda_{exp} = 495$  nm, é observado no caso do MEH-PPV (BRONZE-UHLE et al., 2011). No caso do PPP o desvio obtido é de apenas 0,7% ( $\lambda_{exp} = 346$  nm (VISMARA, 2011)). Por fim, um desvio relativo inferior à 0,001% é observado para o *dye* polimerizado Poly-CyC ( $\lambda_{exp} = 710$  nm (GEIGER et al., 2008)). Os baixos desvios relativos obtidos indicam que os métodos de otimização das estruturas e avaliação dos espectros são apropriados para o estudo destes polímeros.

No caso do Pt-DEBP nota-se que os espectros são formados da sobreposição de diferentes segmentos planares presentes no oligômero considerado. Tal resultado está em concordância com o amplo espectro experimental deste material (Figura 1.6). No entanto, dada a ausência

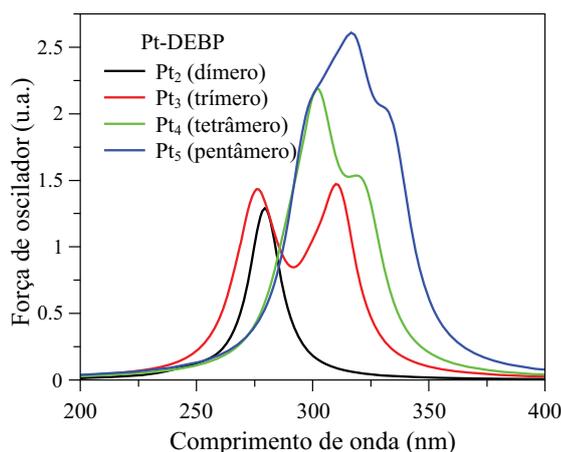


Figura 1.24: Evolução do espectro de absorção de oligômeros do Pt-DEBP.

Tabela 1.6: Parâmetros de ajuste obtidos das curvas de evolução dos espectros de absorção dos polímeros MEH-PPV, PPP, Poly-CyC e Pt-DEBP.

Parâmetro	MEH-PPV	PPP	Poly-CyC
$a$	0,464	0,642	0,452
$\lambda_{\infty}$ (nm)	443,751	348,472	710,029
$\Delta\lambda$ (nm)	166,931	47,126	143,089
$n_{ef}$	12,0	7,0	12,0
Comprimento efetivo (Å)	75,039	61,555	169,939

de um padrão na evolução dos espectros apresentados não é possível, pela presente abordagem, estimar o comprimento de conjugação do polímero. No entanto, cabe ressaltar que um comprimento de conjugação efetivo relativamente pequeno é esperado para este material, dados os ângulos diedrais obtidos no estudo estrutural.

Os parâmetros descritos na Tabela 1.6 permitem avaliar características relacionadas à alteração do espectro de absorção dos polímeros em função do número de unidades monoméricas e, deste modo, detalhes acerca da resposta destes à variação do comprimento de conjugação. Neste sentido, dentre os parâmetros de maior relevância estão o coeficiente de decaimento  $a$ , a variação absoluta  $\Delta\lambda$  e o comprimento de conjugação efetivo  $n_{ef}$ .

Valores altos de  $a$  apontam sistemas sensíveis, onde uma maior taxa de variação da posição do pico principal é promovida por uma dada redução do número de unidades do polímero.  $\Delta\lambda$  carrega informações acerca do limite de saturação do efeito, de modo que valores altos de  $\Delta\lambda$  indicam que a posição do pico principal do sistema no limite de cadeias infinitas difere bastante do pico de unidades menores. Por fim,  $n_{ef}$  ilustra o número de unidades a partir do qual a

posição do pico de absorção não muda com o aumento do número de unidades monoméricas. Dentre os parâmetros acima apresentados, o mais relevante é  $n_{ef}$ , pois este carrega informação acerca dos dois primeiros (altos valores de  $\Delta\lambda$  e baixos valores de  $a$  resultam em altos valores de  $n_{ef}$ , e vice versa).

Considerando a possibilidade do ataque radicalar de espécies advindas do solvente promover a torção ou cisão da cadeia principal, maiores efeitos são esperados em sistemas com alto comprimento de conjugação. Baixos valores de  $n_{ef}$  sugerem que o polímero em questão deve sofrer um número muito grande de ataques radicalares a fim de que as alterações induzidas no espectro sejam experimentalmente mensuráveis, sendo deste modo sensíveis apenas a altas doses de radiação. Por outro lado, em sistemas com altos valores de  $n_{ef}$ , pequenas alterações no comprimento de conjugação podem ser observadas no espectro. Neste contexto, sistemas de interesse dosimétrico, no que tange à detecção de alterações no espectro de absorção, devem apresentar baixos valores de  $a$  e altos valores de  $\Delta\lambda$ .

Neste sentido, os resultados obtidos apontam os polímeros MEH-PPV e Poly-CyC como os materiais com as melhores características dosimétricas, o que é de fato observado experimentalmente. Os sistemas baseados em PPP, por outro lado, mostram-se menos interessantes, o que também é compatível com os resultados experimentais. O alto valor de  $a$  e baixo valor de  $\Delta\lambda$  caracterizam este polímero como um material de baixo comprimento de conjugação efetivo, o que dificulta a observação do efeito em sistemas baseados neste composto.

### 1.3.3 Índices de reatividade

Visando avaliar quais os sítios mais prováveis para a incorporação de radicais sobre a estrutura dos polímeros investigados, cálculos de Índices de Fukui foram realizados. As Figuras 1.25, 1.26 e 1.27 ilustram os valores dos IFCAs, referentes ao ataque de espécies nucleofílicas, eletrofílicas e radicalares sobre o heptâmero do PPP, octâmero do Poly-CyC e pentâmero do Pt-DEBP. Os índices apresentados foram calculados através da análise populacional de Mulliken, resultados similares também foram obtidos empregando-se cargas ESP.

Apesar do mecanismo proposto para o sistema MEH-PPV/ $\text{CHCl}_3$  ser dominado por reações radicalares, optou-se por se avaliar também os índices  $f^+$  e  $f^-$ , a fim de se estimar a influência de possíveis reações envolvendo a presença de espécies minoritárias carregadas, oriundas da cisão heterolítica das moléculas do solvente. Por outro lado, uma vez que as possíveis reações envolvem átomos de diferente eletronegatividade, reações radicalares com natureza intermediária entre reações eletrofílicas/nucleofílicas podem também ser esperadas, de modo que a análise de  $f^+$  e  $f^-$  mostra-se interessante.

As cores azul e vermelho das figuras delimitam, respectivamente, os valores mínimos e máximos dos índices. As demais colorações representam valores intermediários, de modo que a seguinte ordem crescente é seguida: azul, verde, amarelo, laranja e vermelho. Regiões próximas do azul são consideradas de pouca reatividade enquanto que regiões próximas do vermelho indicam os sítios mais reativos.

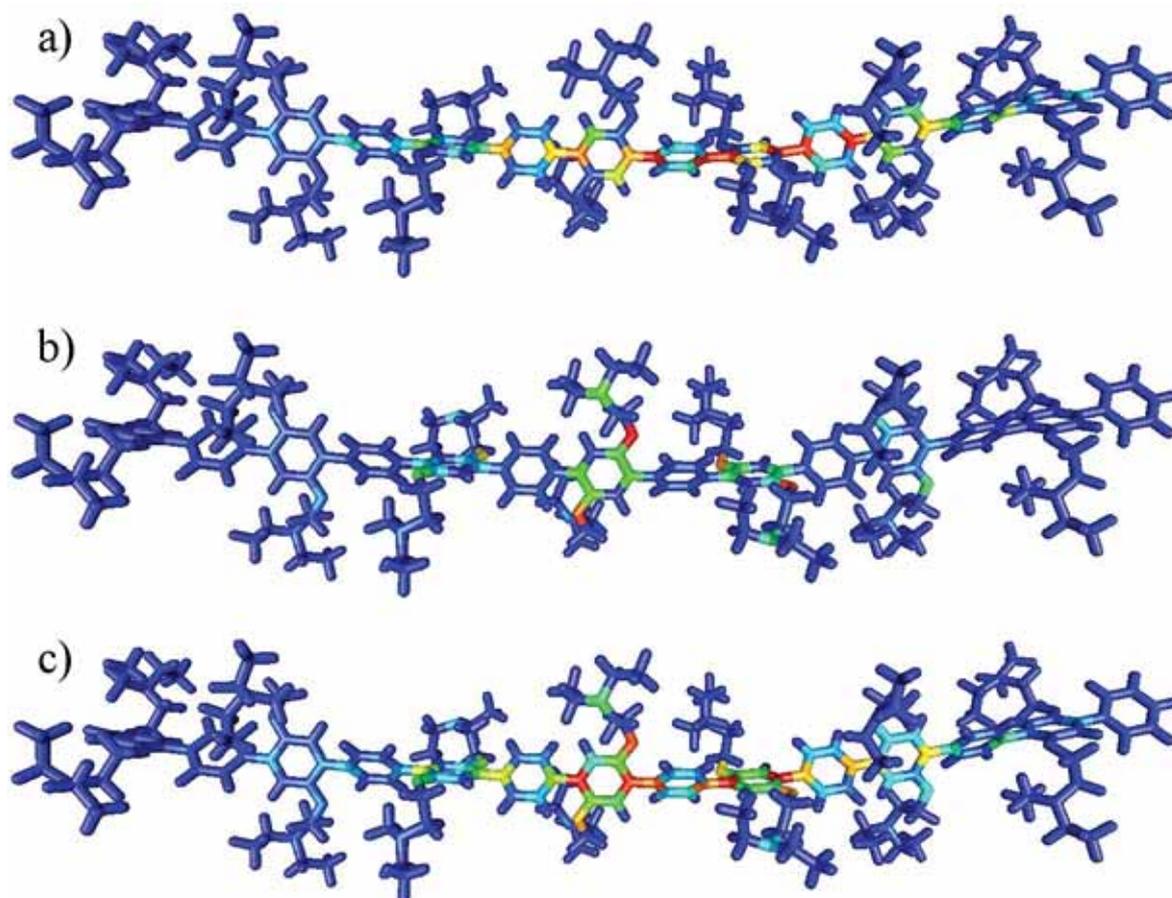


Figura 1.25: Índices de Fukui calculados através da População de Mulliken sobre os átomos do heptâmero do PPP: a)  $f^+$ , b)  $f^-$  e c)  $f^0$ .

Como se pode notar as regiões mais reativas do PPP se encontram sobre os átomos dos anéis da cadeia principal, tanto para ataques de agentes nucleofílicos, como radicalares. Tal região não configura de fato um sítio provável para a incorporação de radicais, uma vez que grupos bifenílicos são, em geral, muito estáveis, o que permite compreender a ausência de deslocamentos do pico principal em soluções contendo este polímero. Por outro lado nota-se também a possibilidade de ataque sobre os braços laterais da estrutura, tanto no caso de reações envolvendo agentes eletrofílicos, como radicalares. A entrada de espécies eletrofílicas na região dos braços é compatível com a redução observada na intensidade do espectro, uma vez que as novas ramificações formadas serviriam como centros retiradores de elétrons da cadeia principal,

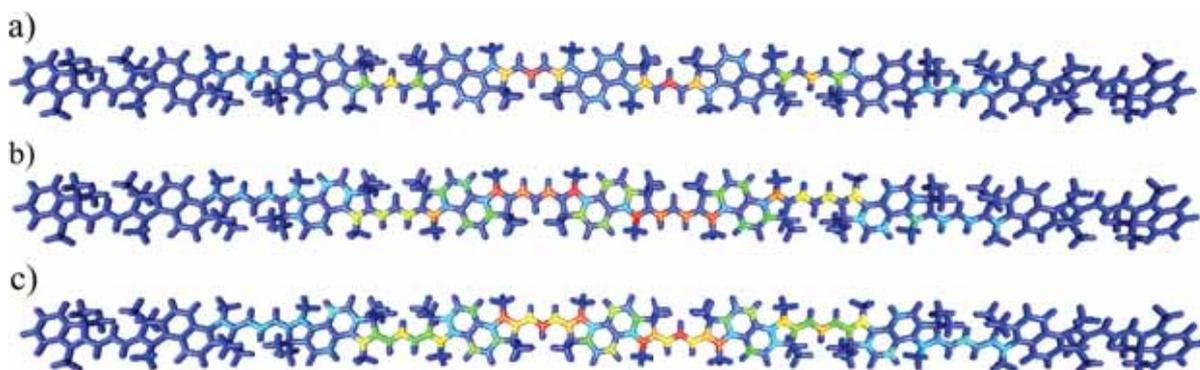


Figura 1.26: Índices de Fukui calculados através da População de Mulliken sobre os átomos do octâmero do Poly-CyC: a)  $f^+$ , b)  $f^-$  e c)  $f^0$ .

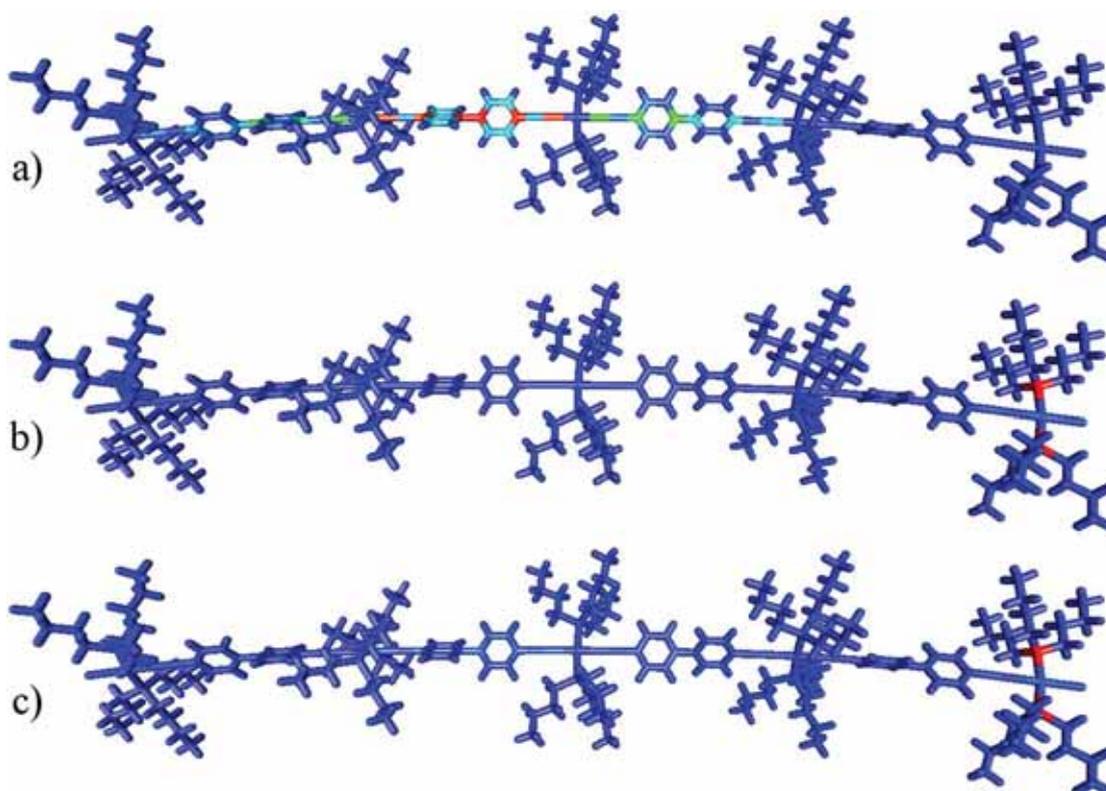


Figura 1.27: Índices de Fukui calculados através da População de Mulliken sobre os átomos do pentâmero do Pt-DEBP: a)  $f^+$ , b)  $f^-$  e c)  $f^0$ .

reduzindo assim o número efetivo de elétrons participando das transições ópticas. A retirada dos braços laterais também poderia resultar em uma redução da solubilidade do polímero, levando à aglomeração das cadeias, e, deste modo, à redução da amplitude do espectro de absorção.

No caso do *dye* polimerizado Poly-CyC as regiões mais reativas se encontram sobre as ligações insaturadas centrais para reações radicalares e com agentes nucleofílicos. A presença de centros reativos sobre as ligações duplas sugere que o sistema responde de forma bastante

similar ao polímero MEH-PPV, indicando que o deslocamento do espectro de absorção nestes sistemas pode estar associado à incorporação de radicais sobre as ligações insaturadas da cadeia polimérica. Por outro lado, em sistemas baseados neste polímero nota-se também um efeito secundário, associado ao aumento da intensidade de um segundo pico a altas doses. O aparecimento deste pico tem sido atribuído à formação de agregados na solução (BATAGIN-NETO et al., 2013), contudo detalhes acerca dos possíveis mecanismos são ainda desconhecidos. A presença de centros reativos sobre os nitrogênios sugere que a interação de radicais com a cadeia polimérica pode interferir na interação contra-íon/polímero, resultando possivelmente no aparecimento de espécies carregadas na solução, as quais facilitariam a formação de agregados.

Os IFCAs obtidos para o polímero Pt-DEBP indicam uma situação atípica, onde os átomos de fósforo de uma das extremidades da cadeia são os sítios mais susceptíveis à incorporação de radicais. Resultados similares foram obtidos para diferentes comprimentos da cadeia principal. A presença de sítios reativos nas extremidades do polímero é compatível com o aumento do peso molecular observado através de medidas de GPC em soluções irradiadas do Pt-DEBP (FRATODDI et al., 2012).

Uma análise mais cuidadosa dos índices indica a região das ligações triplas centrais do polímero como o segundo sítio mais reativo da cadeia. Tal resultado é compatível com dados obtidos de FTIR, que sugerem a redução do número de ligações triplas e o aumento da concentração de compostos clorados na cadeia principal após a irradiação com raios  $\gamma$  (FRATODDI et al., 2012).

A relevância das duas regiões acima discutidas pode ser claramente observada nas Figuras 1.27a e 1.27b. Regiões relativas às ligações triplas e entre os anéis mostram-se mais susceptíveis a ataques de agentes nucleofílicos, enquanto que os átomos de fósforo terminais mostram-se mais susceptíveis à incorporação de agentes eletrofílicos.

#### **1.3.4 Análise da variação do espectro de absorção óptica dos polímeros, induzida pela redução do comprimento de conjugação e incorporação de radicais**

A análise dos índices  $f^0$  dos polímeros Poly-CyC e PPP indicam, de forma similar ao que é observado para o MEH-PPV, que a incorporação de radicais é mais provável sobre regiões centrais da cadeia polimérica. A incorporação de radicais sobre estas regiões seria responsável pela quebra da conjugação do polímero, seja ela por torção ou por cisão da cadeia, promovendo deste modo o deslocamento do espectro para menores comprimentos de onda.

Os espectros de absorção de polímeros podem ser considerados uma espécie de sobreposição não homogênea da absorção de segmentos com diferentes comprimentos de conjugação dos quais ele é constituído (SCHWARTZ, 2003). Estas subestruturas, frequentemente referidas como cromóforos, constituem os centros emissivos da molécula, e, uma vez que possuem distintas extensões do sistema  $\pi$ , apresentam *gaps* de energia diferentes, o que geralmente resulta em espectros bastantes amplos e pouco definidos para os polímeros em solução.

Com base nos resultados experimentais e no modelo proposto para a alteração cromática do MEH-PPV, após a irradiação dos sistemas a quebra da planaridade das subestruturas maiores é esperada, ocasionando o aumento do número de subestruturas de menor extensão, as quais passam a dominar o espectro. Tal efeito promove o deslocamento observado no espectro de absorção para comprimentos de onda menores (BATAGIN-NETO, 2009).

Visando exemplificar esta situação procurou-se aqui simular a alteração esperada no espectro de absorção, supondo que sucessivos ataques ocorressem sobre regiões centrais de subsegmentos dos polímeros. Para tanto se supôs inicialmente a existência de um *ensemble* de cadeias poliméricas constituídas de distintas combinações de subsegmentos. O número total de unidades de repetição de cada polímero foi estimado com base no peso molecular médio relatado para estes materiais, sendo obtido os seguintes valores: *i*) MEH-PPV: 330 unidades ( $M_n^{MEH-PPV} = 82000 \text{ g/mol}$  (SILVA et al., 2005)); *i*) PPP: 30 unidades ( $M_n^{PPP} = 5000 - 19000 \text{ g/mol}$  (BALANDA; RAMEY; REYNOLDS, 1999)); *i*) Poly-CyC: 15 unidades ((GEIGER et al., 2008)).

Com base na Equação (1.13) e parâmetros apresentados na Tabela 1.6, calculou-se a posição do pico principal esperada para cada sub-segmento (dímero, trímero, etc). A curva de absorção de cada uma destas subestruturas foi avaliada considerando uma função Lorentziana dada por:

$$y = y_0 + \frac{2A}{\pi} \cdot \frac{w}{4(x - x_0)^2 + w^2}, \quad (1.16)$$

sendo que  $y$  é o sinal simulado da subestrutura;  $y_0$  a linha de base;  $A$  representa a área abaixo da curva simulada;  $w$  a largura da banda;  $x$  os valores do comprimento de onda considerados e  $x_0$  a posição do pico principal da subestrutura considerada. A linha de base foi tomada como zero, o parâmetro  $w$  foi considerado uma constante igual para todos os espectros, sendo ajustado de modo que as curvas resultantes não fossem nem muito estreitas, nem muito largas; por fim o parâmetro  $A$  foi tomado como sendo proporcional ao número de unidades que formavam a subestrutura em questão (proporcional ao número de elétrons na subestrutura).

A distribuição inicial do número de subestruturas presentes nas cadeias seguiu uma distri-

buição gaussiana ao redor do comprimento efetivo de conjugação de cada polímero ( $n_{ef}$ ) com uma dispersão igual à  $\sigma = n_{ef}/4$ :

$$f(n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{(n-n_{ef})^2}{2\sigma^2}}. \quad (1.17)$$

O espectro do polímero foi construído pela soma dos espectros de todas as subestruturas presentes na cadeia polimérica. Visando melhor descrever o sistema, um *ensemble* contendo 10000 distintas configurações de subestruturas foram geradas e consideradas na formação do espectro total de cada polímero.

Os ataques à cadeia polimérica foram então simulados através de um gerador de números randômicos. considerando-se as seguintes hipóteses: *i*) ataques são mais prováveis sobre regiões centrais das subestruturas; *ii*) ataques são mais prováveis de ocorrerem em subestruturas maiores. Desta forma o número de subestruturas mais extensas eram substituídas por subestruturas menores com uma probabilidade gaussiana (com relação à região central) pesada pela extensão do sub-segmento em questão, ou seja, sub-segmentos maiores eram mais facilmente atacados e estes ataques ocorreriam com maior probabilidade sobre regiões centrais da cadeia. De posse deste novo conjunto de subestruturas, calculou-se o espectro de absorção do polímero atacado. A população de subestruturas em cada cadeia do conjunto era então considerada como a distribuição inicial do próximo passo e assim sucessíveis ataques eram considerados.

As Figuras 1.28-1.30 ilustram as evoluções observadas no espectro dos diferentes polímeros, obtidas seguindo-se a abordagem acima descrita. O número 0 representa a estrutura inicial não atacada; sucessivos ataques são representados pelos números 2, 4, 6, etc. Foram apresentadas apenas os ataques pares a fim de simplificar as figuras a serem apresentadas.

Como se pode notar, a abordagem simplificada aqui empregada permite a descrição qualitativa dos espectros experimentais observados para cada polímero.

No caso dos polímeros MEH-PPV (Figura 1.28) e Poly-CyC (Figura 1.29) nota-se o deslocamento do espectro, seguido da redução da intensidade e deformação do pico principal após sucessivos ataques. Ambos os compostos apresentam valores elevados de  $\Delta\lambda$  que resultam em uma ampla faixa de resposta, ao mesmo tempo em que os baixos valores de  $a$  sugerem uma lenta saturação do efeito.

O espectro relativo ao PPP (Figura 1.30), por sua vez apresenta alterações relativamente pequenas em relação aos demais materiais, o que pode ser atribuído ao baixo comprimento efetivo médio deste polímero. Contudo ainda é possível notar certo deslocamento do pico após os ataques, o qual não é de fato observado nos experimentos (pelo menos na faixa entre 0 e

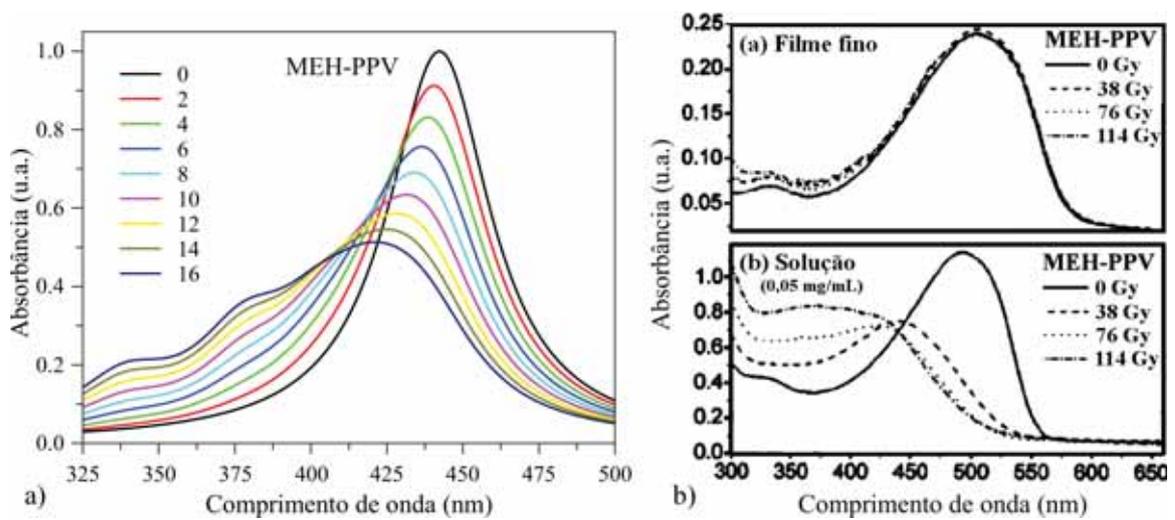


Figura 1.28: a) Simulação da variação do espectro de absorção óptica do polímero MEH-PPV induzida pela alteração da população de subestruturas de maior extensão; b) Espectros de absorção experimentais adaptados de (SILVA et al., 2005).

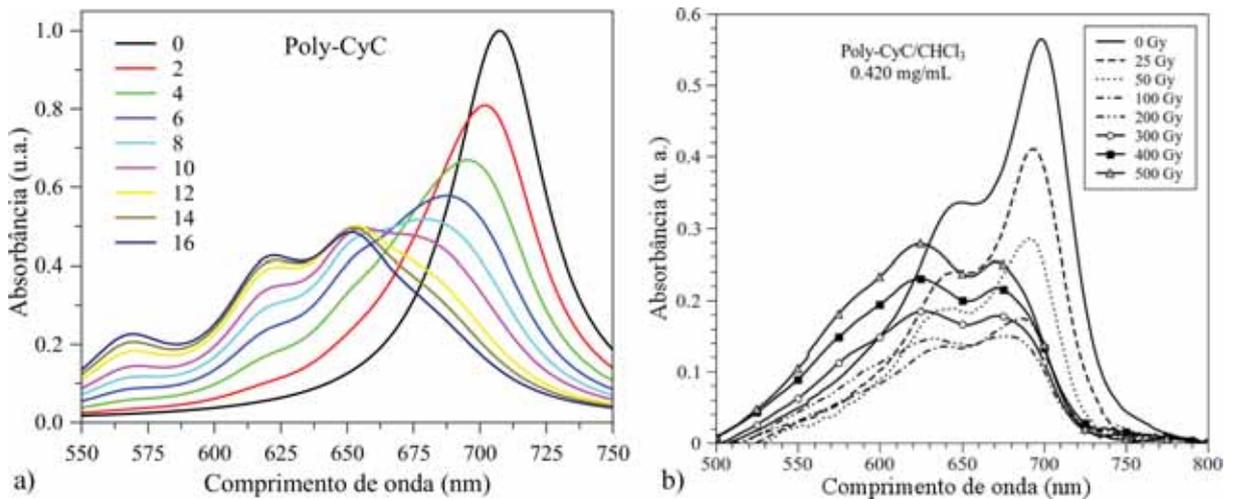


Figura 1.29: Simulação da variação do espectro de absorção óptica do polímero Poly-CyC induzida pela alteração da população de subestruturas de maior extensão; b) Espectros de absorção experimentais adaptados de (BATAGIN-NETO et al., 2013).

30 Gy). Tal fato sugere que a incorporação de radicais sobre este polímero é menos provável do que a considerada na simulação, o que é compatível com os dados de reatividade obtidos através dos IFCA.

Outra característica que é interessante salientar, com relação à simulação do espectro do Poly-CyC, é a formação de um segundo pico após um elevado número de ataques das cadeias. O aparecimento deste pico é de fato observado no espectro experimental, e pode ser atribuído à saturação do efeito induzido pelo desaparecimento de subestruturas maiores ( $n > 12$ ) e surgimento

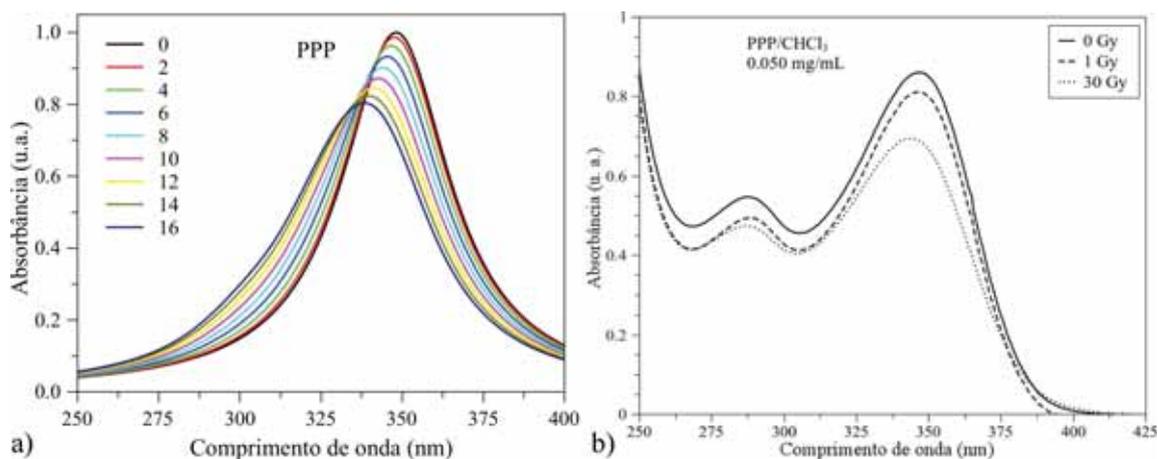


Figura 1.30: a) Simulação da variação do espectro de absorção óptica do polímero PPP induzida pela alteração da população de subestruturas de maior extensão; b) Espectros de absorção experimentais adaptados de (BATAGIN-NETO et al., 2013).

de unidades menores. Tal efeito é visualizado no Poly-CyC devido ao baixo número médio de unidades de repetição nas cadeias deste polímero (apenas  $n = 15 \pm 5$ ). Deste modo, apesar do polímero apresentar parâmetros espectroscópicos similares ao MEH-PPV (Tabela 1.6), sinais de saturação podem ser mais facilmente observados.

### 1.3.5 Considerações acerca dos polímeros

Baseado nos resultados obtidos da análise óptica e índices de reatividade pode-se sugerir algumas características desejáveis nas estruturas poliméricas a fim de se obter sistemas dosimétricos mais eficientes. De modo geral, sistemas mais sensíveis devem ser baseados em polímeros com elevado comprimento efetivo de conjugação e que apresentem regiões susceptíveis à incorporação de radicais na cadeia principal. Neste sentido, materiais contendo anéis aromáticos conectados através de ligações insaturadas (triplas ou duplas) configuram sistemas bastante promissores para aplicações dosimétricas.

Outra característica estrutural, ainda não avaliada, que pode ser relevante na confecção de dispositivos sensíveis, é a presença de heteroátomos na estrutura principal. Conforme ilustrado na Figura 1.26, sítios reativos são também observados sobre os átomos de nitrogênio na estrutura básica do Poly-CyC. No entanto, como este se trata de um material um tanto quanto complexo, com interações contra-íon/polímero de difícil descrição, seria interessante avaliar a real influência de heteroátomos em sistemas mais simples, como por exemplo, no polímero P3HT.

A influência exata da presença de metais pesados na estrutura é outra característica que

ainda merece maiores estudos. Tais sistemas apresentam alta sensibilidade à radiação nas propriedades de emissão, sendo observada a formação de um novo pico de emissão deslocado para o vermelho (em relação ao pico principal) após a irradiação com doses relativamente baixas. Por outro lado, uma baixa sensibilidade é obtida no espectro de absorção, dada a existência de ângulos superiores a  $30^\circ$  entre segmentos planares do polímero, o que lhe confere um baixo comprimento de conjugação efetivo.

Com relação à luminescência deste material, o centro emissor formado após a irradiação é bastante eficiente, e passa a dominar o espectro após a exposição a doses mais elevadas (Figura 1.6). Tal efeito é compatível com a formação de um novo centro ou o bloqueio de uma rota de decaimento não radiativa já existente no material.

A influência dos orbitais tipo  $d$  em complexos planares de metais pode ser avaliada através de diagramas simplificados de *ligand field-splitting* (quebra de degenerescência induzida pelos ligantes). Dentro desta abordagem a quebra de degenerescência dos diferentes orbitais é avaliada em termos da disposição espacial destes em relação aos ligantes ao redor do metal. A Figura 1.31 ilustra o diagrama esperado para o complexo planar de platina.

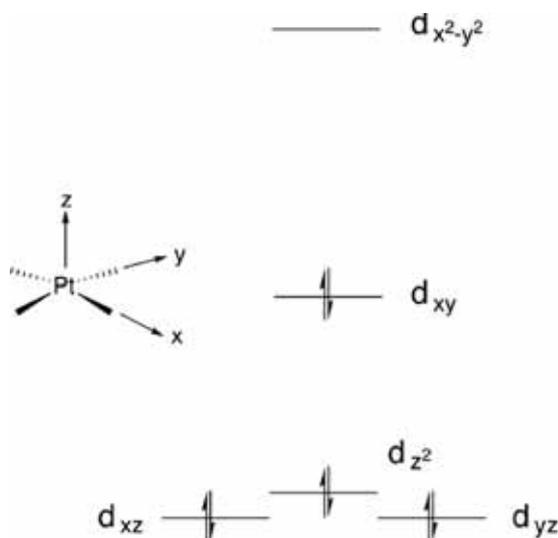


Figura 1.31: Diagrama simplificado de *ligand field-splitting* dos orbitais  $d$  da platina em um complexo planar. Por convenção, o eixo  $z$  é perpendicular ao plano do complexo e as ligações metal-ligante se encontram ao longo dos eixos  $x$  e  $y$  (WILLIAMS, 2007).

Na conformação apresentada, a ordem exata dos níveis de energia mais baixos depende dos ligantes considerados, contudo, devido à disposição espacial,  $d_{x^2-y^2}$  deverá ser sempre o nível de maior energia. Orbitais deste tipo apresentam, em geral, uma natureza antiligante acentuada, de forma que excitações que aumentem a população neste estado tendem a seguir rotas não radiativas de decaimento, frequentemente associadas a alterações estruturais dos compostos.

Deste modo, um aumento da emissão é esperado em sistemas nos quais possíveis alterações estruturais são bloqueadas, por exemplo, através de ligações cruzadas (*cross-links*).

Por outro lado, complexos com ligantes conjugados, como o Pt-DEBP, apresentam transições intermediárias centradas sobre os ligantes ( $\pi - \pi^*$  ou  $n - \pi^*$ ) ou transferências de carga metal-ligante ( $d - \pi^*$ ) as quais são mais facilmente acessíveis em relação às transições  $d - d$ , característica esta que permite que o material apresente luminescência à temperatura ambiente. Deste modo, a incorporação de radicais sobre as ligações triplas do composto poderia interferir na interação metal-ligante de modo a promover uma variação da diferença de energia entre os níveis ou aparecimento de níveis intermediários com menor taxa de decaimento.

Outra hipótese também viável para as mudanças observadas no Pt-DEBP é a possibilidade de radicais advindos do solvente atacarem as regiões terminais deste polímero, como sugere a Figura 1.27c. De fato, a retirada dos grupos  $\text{PBU}_3$  terminais poderia facilitar a interação Pt-Pt de cadeias próximas, promovendo o efeito ilustrado na Figura 1.32. A interação entre os orbitais  $d_{z^2}$  (perpendiculares ao plano dos ligantes) tende a facilitar a ocorrência de transições  $\text{Pt}_2 d\sigma^* - \pi^*$  de alta eficiência (sem alterações estruturais) e com menor *gap* de energia (deslocamento para o vermelho). Um efeito similar também seria esperado da interação destes complexos planares com outras espécies formadas no meio reacional, como, por exemplo, ácido clorídrico advindo da rearranjo de espécies provenientes da radiólise do clorofórmio. No entanto, como se pode notar, dada a complexidade das reações envolvidas, maiores estudos são ainda necessários para uma melhor compreensão do efeito.

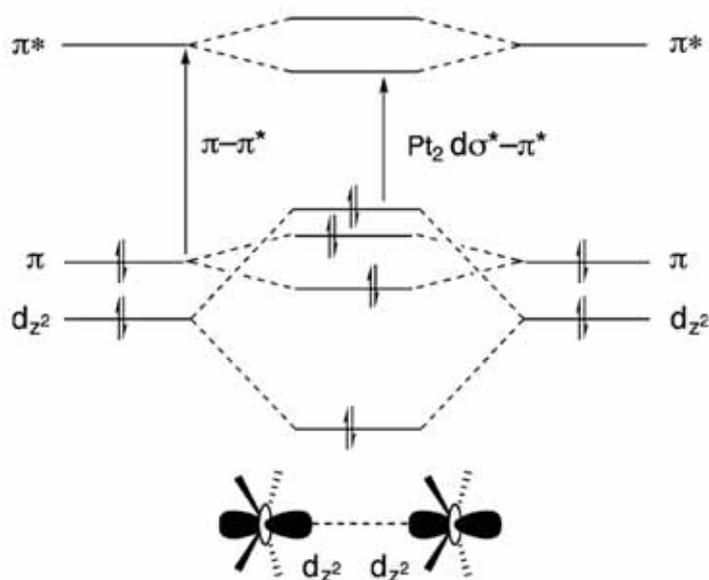


Figura 1.32: Diagrama simplificado das alterações dos níveis de energia induzidas pela interação Pt-Pt de complexos planares (WILLIAMS, 2007).

Dentro dos mecanismos acima propostos, polímeros similares ao Pt-DEBP poderiam ser confeccionados de modo a obter sistemas com sensibilidade significativa em ambas as características espectroscópicas. Para tanto, um aumento da conjugação entre os átomos de Pt é desejada, sendo interessante, por exemplo, o uso de estruturas similares ao PPV no lugar do grupo bifenílico. Tais conformações resultariam em um sistema com uma resposta diferenciada ao ataque sobre a ligação tripla e sobre a ligação dupla, além da alta sensibilidade no espectro de emissão, provavelmente devido aos efeitos acima discutidos.

A Figura 1.33 apresenta a estrutura proposta para um polímero conjugado de possível alta performance dosimétrica, baseado nos argumentos apresentados.

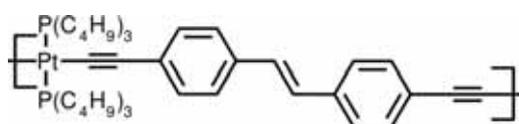


Figura 1.33: Estrutura proposta para um polímero com interessantes propriedades dosimétricas.

### 1.3.6 Considerações acerca dos solventes

Considerando a hipótese do efeito ser mediado por radicais oriundos da radiólise dos solventes, parâmetros relativos à interação da radiação ionizante com as moléculas destes devem ser considerados a fim de melhor compreender as diferentes respostas obtidas para o MEH-PPV (BRONZE-UHLE et al., 2012).

Neste sentido, uma análise preliminar foi apresentada na referência (BATAGIN-NETO, 2009), na qual uma discussão qualitativa foi realizada com relação às energias de dissociação e densidades relativas dos solventes. Uma correlação foi observada com a densidade dos compostos, no entanto nenhuma discussão mais quantitativa foi apresentada.

Conforme discutido em Batagin-Neto (2009), constantes dielétricas bastante similares são observadas, por exemplo, para os solventes halogenados  $\text{CHCl}_3$  e  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $\epsilon_{\text{CHCl}_3} = 4,9$  e  $\epsilon_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = 4,2$ ) o que não permite compreender a diferença na resposta destes através dos dados obtidos de cálculos de estrutura eletrônica (uma vez que  $\epsilon$  é o principal parâmetro a ser considerado dentro da aproximação COSMO ou PCM). Tal fato sugere que características intrínsecas das moléculas de solvente poderiam estar associadas ao efeito.

Dentre elas, a secção de choque das moléculas com a radiação ionizante configura um parâmetro interessante a ser considerado. De forma geral, dentro da faixa de energia empregada nas irradiações, espera-se que átomos de maior número atômico apresentem maiores secções

de choque (U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE, 2010), de modo que uma interação mais efetiva com a radiação é esperada em compostos com um número maior de átomos pesados. Dentre os vários possíveis processos de interação, o espalhamento Compton configura um mecanismo relevante na faixa de energia de 1,25 MeV (empregada nos experimentos). Neste mecanismo, fótons incidentes perdem parte de sua energia através de colisões inelásticas com elétrons presentes na estrutura molecular. Os elétrons ejetados promovem a excitação de moléculas adjacentes enquanto que o fóton espalhado (com energia reduzida) continua colidindo com outras espécies moleculares (HILL; WHITTAKER, 2004). As espécies excitadas resultantes podem então desenvolver reações de dissociação homolítica, gerando os radicais na solução. Deste modo, compostos com maior secção de choque facilitarão a formação de radicais, promovendo assim um efeito mais significativo.

Outro parâmetro, que se mostra aparentemente importante na descrição do efeito nos diferentes solventes, é a proporção de halogênios na estrutura das moléculas ( $f_H$ ). Como se pode observar na Figura 1.1, solventes com um elevado número de halogênios apresentam maiores efeitos. Além disso, nenhum deslocamento é observado em soluções de tolueno, solvente este que não apresenta halogênios em sua estrutura.

Por fim, dada a possibilidade da clivagem homolítica das ligações, o efeito deve também estar relacionado à energia de dissociação dos compostos. No entanto, dada a alta energia empregada, a dissociação tanto de ligações C-X (X: halogênio) como de ligações C-H são esperadas, de modo que valores médios da energia de dissociação destas ligações devem ser considerados. Uma vez que um alto número de radicais implicaria num ataque mais efetivo às cadeias poliméricas, maiores deslocamentos seriam esperados em compostos com menor energia média de dissociação.

A Tabela 1.7 apresenta os valores estimados para os parâmetros acima discutidos relativos a cada solvente, bem como os deslocamentos observados experimentalmente. As secções de choque de espalhamento Compton ( $\sigma_{Compton}$ ) foram calculados através do software XCOM (U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE, 2010) e a energia de dissociação média ( $E_{diss}$ ) dos compostos foi obtida da média aritmética das energias de dissociação de cada ligação, reportadas na literatura (LAZAROU et al., 2001). Em todos os casos, médias aritméticas foram empregadas para a obtenção dos parâmetros relativos à mistura  $CH_2I_2+CH_2Cl_2$  (1:1 v/v). Com base nos argumentos acima apresentados definiu-se também um quarto parâmetro  $f_{total} = \frac{\sigma_{Compton} \cdot f_H}{E_{diss}}$ , o qual contém informações acerca de todos os demais. De acordo com a definição acima apresentada,  $f_{total}$  define um parâmetro otimizado para a descrição dos deslocamentos, sendo diretamente proporcional à secção de choque e proporção de halogênios e inversamente proporcional

à energia média de dissociação das moléculas do solvente. A unidade *barn*, apresentada na Tabela 1.7, representa a unidade de medida da secção de choque molecular. Um *barn* equivale a  $10^{-28}$  m<sup>2</sup>.

Tabela 1.7: Parâmetros dos solventes associados à alteração do espectro de absorção UV-Vis de soluções de MEH-PPV.

Solvente	$\Delta\lambda$ (nm)	$\sigma_{Compton}$ (barn/molec)	$f_H$	$E_{diss}$ (kJ/mol)	$f_{total}$ ( $\times 10^{-2}$ )
Tolueno	0	9,456	0,0 (0:15)	435,0	0,000
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	17	7,940	0,4 (2:5)	373,8	0,850
CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub> + CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	22	14,147	0,4 (2:5)	347,0	1,631
CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	23	14,722	0,4 (2:5)	353,7	1,665
CHCl <sub>3</sub>	33	10,963	0,6 (3:5)	340,7	1,931
CHBr <sub>3</sub>	128	21,110	0,6 (3:5)	304,7	4,157

Como se pode observar, os parâmetros estão de acordo com as considerações acima apresentadas e reforçam a hipótese de que o ataque é mediado pela formação de espécies radicalares oriundas da irradiação dos solventes. A Figura 1.34 apresenta o gráfico dos deslocamentos ( $\Delta\lambda$ ) em função do parâmetro  $f_{total}$ . Como se pode notar, uma boa descrição dos dados é obtida para a maioria dos compostos, no entanto, um alto desvio com relação ao bromofórmio é observado.

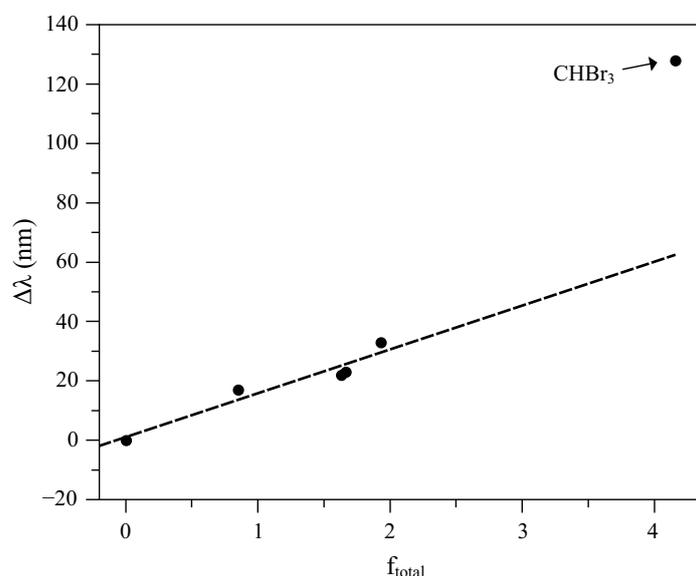


Figura 1.34: Dependência dos deslocamentos observados para diferentes soluções de MEH-PPV com parâmetros dos solventes.

A resposta agressiva de bromofórmio tem sido recentemente estudada por nosso grupo, sendo observado um deslocamento do espectro mesmo em amostras não irradiadas (VISMARA,

2011). Tal fato não é ainda bem compreendido, mas tem sido associado à degradação do polímero induzida por radiação não ionizante neste solvente (BATAGIN-NETO et al., 2013).

## 1.4 Conclusões relativas ao tema

Neste capítulo buscou-se avaliar características ópticas e índices de reatividade de diferentes polímeros, cujas propriedades dosimétricas têm sido reportadas em soluções.

Os resultados obtidos permitem melhor compreender características associadas à resposta dos diferentes sistemas polímero/solvente e sugerem que um mecanismo de incorporação de espécies advindas da radiólise do solvente, similar ao proposto para MEH-PPV/ $\text{CHCl}_3$ , é responsável pelas alterações ópticas observadas.

Dentro deste mecanismo, características dosimétricas puderam ser associadas a parâmetros que descrevem a dependência da posição do pico principal do espectro de absorção com o número de unidades dos oligômeros. Através da análise destes parâmetros pode-se estimar quais os materiais mais promissores para aplicações dosimétricas, baseando-se apenas em cálculos da evolução do espectro de absorção dos oligômeros.

A análise dos índices de reatividade sugere a relevância de características estruturais na resposta dos sistemas. De modo geral os índices indicam que a presença de ligações insaturadas, bem como outros sítios susceptíveis à incorporação de radicais, são vitais para se obter uma resposta considerável. Os resultados também indicam que a presença de diferentes sítios susceptíveis ao ataque de espécies advindas do solvente podem levar a distintas respostas dosimétricas. Em especial os resultados obtidos para o polímero Pt-DEBP evidenciam que a presença de átomos metálicos podem alterar significativamente a reatividade dos sistemas, levando a mecanismos diferenciados de interação polímero-solvente.

Através de um modelo simples de ataque a subestruturas presentes nas cadeias poliméricas, pôde-se reproduzir de forma qualitativa a resposta dos sistemas MEH-PPV/ $\text{CHCl}_3$ , Poly-CyC/ $\text{CHCl}_3$  e PPP/ $\text{CHCl}_3$ .

A diferença de deslocamento observada em distintos solventes pôde ser melhor compreendida considerando-se parâmetros de dissociação, composição e seções de choque de moléculas do solvente. Desvios significativos foram obtidos para soluções de bromofórmio os quais foram atribuídos a efeitos de degradação do polímero neste solvente.

Em suma o estudo aqui apresentado sugere que sistemas dosimétricos sensíveis devem ser baseados em polímeros com elevado comprimento efetivo de conjugação e que apresentem

regiões susceptíveis à incorporação de radicais na cadeia principal. Com base nestas considerações um possível material promissor pôde ser proposto. Dada a natureza indireta da interação da radiação com os polímeros, o uso de solventes halogenados, com baixa energia de dissociação e alta secção de choque é também indispensável para observação de efeitos significativos.

## ***2 Obtenção de parâmetros do Hamiltoniano de spin através de cálculos estrutura eletrônica para a interpretação de espectros de RPE***

### **2.1 Motivação**

Além das interessantes propriedades opto-eletrônicas associadas aos compostos orgânicos, estes materiais têm atraído atenção devido ao grande número de derivados que podem ser obtidos de forma relativamente simples. Contudo, ao mesmo tempo em que a versatilidade de síntese, típica da química orgânica, possibilita a obtenção de distintos derivados dos compostos de interesse, também abre um amplo leque de estruturas possíveis destes compostos, inclusive com a formação de defeitos e/ou radicais, os quais influenciam apreciavelmente diferentes propriedades dos materiais.

Estes defeitos e/ou radicais frequentemente apresentam elétrons desemparelhados o que permite que técnicas como a Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) sejam sensíveis à sua presença, possibilitando a sua detecção.

A RPE é uma técnica de grande sensibilidade que permite o estudo da estrutura eletrônica de estados paramagnéticos em isolantes e semicondutores. Através da interação do spin eletrônico com sua vizinhança pode-se também determinar a estrutura local ao redor de centros paramagnéticos com uma precisão comparável apenas a métodos que requerem avançadas fontes de radiação síncrotron (BRANDT et al., 2004).

Contudo, a interpretação e simulação de espectros de RPE não são tarefas fáceis. Tais atividades estão associadas à determinação de parâmetros de Hamiltoniano de Spin (HS) e ajustes de forma linha, relacionados, principalmente, a diferentes processos de relaxação.

A obtenção dos parâmetros do Hamiltoniano de spin é de grande importância, uma vez que

tais parâmetros descrevem a Física do sistema em estudo. Neste sentido, cálculos de estrutura eletrônica podem ser de grande relevância, possibilitando estimar valores das constantes hiperfinas ( $A$ ), fatores  $g$  ( $g$ ), entre outros parâmetros, que permitem a simulação do espectro de RPE e compreensão de características intrínsecas do material em questão.

Neste capítulo, parâmetros do HS são avaliados através de cálculos de estrutura eletrônica e comparados com os valores obtidos experimentalmente. Tal estudo visa investigar características estruturais e de transferência de carga de compostos orgânicos, em especial dos seguintes sistemas estudados em nosso laboratório:

- i) características estruturais e distribuição do fator  $g$  de melaninas sintéticas;
- ii) análise de parâmetros do Hamiltoniano de spin dos complexos  $\text{FIRpc}$  e  $\text{Irppy}_3$ .

### 2.1.1 Conceitos básicos de Ressonância Paramagnética Eletrônica

De modo geral, a técnica de RPE baseia-se na detecção da absorção de radiação eletromagnética (na faixa de das micro-ondas, de 1,1 a 360 GHz (RIEGER, 2007)) em função de um campo magnético externo aplicado à amostra.

Elétrons são partículas elementares que possuem um momento angular quantizado intrínseco, denominado spin, o qual é representado pelo número quântico  $m_s$  ( $m_s^\alpha = +1/2$  ou  $m_s^\beta = -1/2$ ). Dentro de uma aproximação clássica,  $m_s$  é comumente considerado um vetor associado a designações espaciais *up* ou *down*, com relação a um determinado eixo de referência do sistema. A existência do spin é, por consequência, associada a um momento magnético intrínseco observado nos elétrons, o qual é dado por:

$$\vec{\mu}_e = -g_e |\mu_B| \vec{m}_s \quad (2.1)$$

sendo que  $g_e$  representa o fator de correção Zeeman denominado fator  $g$  do elétron livre ( $g_e = 2,0023193043617$ );  $\mu_B$  representa o magnéton de Bohr eletrônico, dado por  $\mu_B = q\hbar/2m_e$ , onde  $q$ ,  $m_e$  e  $\hbar$  representam, respectivamente, a carga, a massa do elétron e a constante de Planck reduzida ( $h/2\pi$ ).

Tendo em mente que energia de interação de um dipolo magnético ( $\vec{\mu}$ ) com campo magnético aplicado ( $\vec{B}$ ) depende da orientação relativa entre estes, e considerando a dependência de  $\mu_e$  com o momento de spin quantizado do elétron, um desdobramento de energia  $\Delta E$  é esperado após a aplicação de um campo magnético externo. Tal efeito é denominado efeito Zeeman.

$$E_\alpha = -\vec{\mu}_e^\alpha \cdot \vec{B} = g_e |\mu_B| m_s^\alpha B = \frac{1}{2} g_e |\mu_B| B,$$

$$E_\beta = -\vec{\mu}_e^\beta \cdot \vec{B} = g_e |\mu_B| m_s^\beta B = -\frac{1}{2} g_e |\mu_B| B, \quad (2.2)$$

$$\Delta E = g_e |\mu_B| B,$$

sendo  $B$  o módulo do campo magnético externo aplicado, o qual define a direção  $z$  associada a  $m_s^\alpha$  e  $m_s^\beta$ .

Como se pode notar, o desdobramento Zeeman apresenta uma dependência com o campo externo aplicado. A Equação (2.2) evidencia também que um comportamento paramagnético é esperado em sistemas contendo elétrons desemparelhados fracamente interagentes, uma vez que níveis de menor energia (no presente caso  $E_\beta < E_\alpha$ ) tendem a ser mais facilmente ocupados. De fato, nas condições de equilíbrio térmico, a razão entre as populações é descrita pela distribuição de Boltzmann:

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = \exp \left[ -\frac{g_e |\mu_B| B}{k_B T} \right]. \quad (2.3)$$

As transições entre os estados são possíveis somente através da absorção ou emissão de energia  $\Delta E$ , e podem ocorrer, ou de forma espontânea, através de processos de acoplamento dos spins com o ambiente (acoplamentos spin-rede e spin-spin), ou serem induzidas por fatores externos como a exposição do sistema a fótons de energia  $h\nu = \Delta E$  (sendo  $\nu$  a frequência da radiação eletromagnética utilizada).

É neste último caso que a técnica de RPE se baseia. Neste sentido, dada a ordem da energia necessária para induzir a transição entre os níveis Zeeman eletrônicos, fótons da região das micro-ondas devem ser empregados (de 1,1 a 360 GHz). De fato, há duas formas diferentes de se realizar o experimento, ou mantendo-se uma frequência fixa de radiação e variando-se o campo magnético aplicado (*field-sweep*) ou mantendo-se fixo o campo magnético enquanto a frequência da radiação é variada (*frequency-sweep*). Em ambos os casos, o sinal de RPE é observado quando a condição de ressonância:

$$h\nu = g_e |\mu_B| B \quad (2.4)$$

é obtida. Por questões práticas a primeira abordagem, *field-sweep*, é mais comumente empregada. A Figura 2.1 ilustra os conceitos acima descritos.

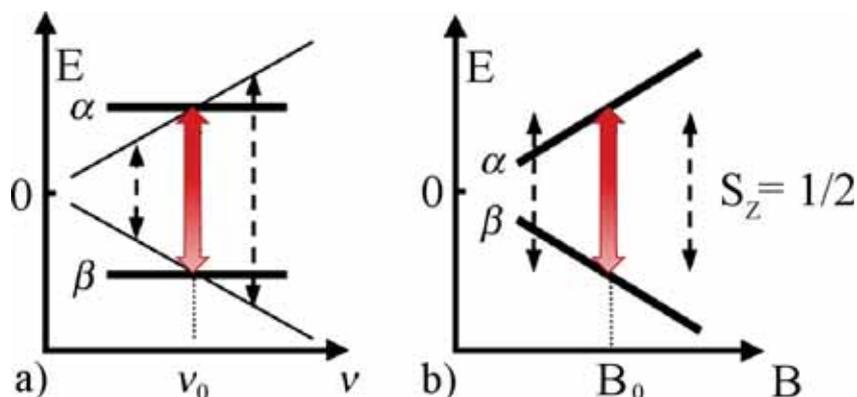


Figura 2.1: Representação esquemática da medida de RPE realizada de duas formas diferentes: a) *frequency-sweep*: mantendo-se constante o campo magnético externo aplicado,  $B_0$ , e varrendo-se a frequência de micro-onda  $\nu$ ; b) *field-sweep*: mantendo-se a frequência de micro-onda fixa,  $\nu_0$ , e varrendo-se o campo magnético externo  $B$ . A ressonância é esperada ocorrer, respectivamente, nas condições  $\nu = \nu_0$  e  $B = B_0$ .

Apesar da espectroscopia de RPE se basear no simples conceito de absorção/emissão de fótons em condições de ressonância, a dinâmica envolvida no processo é bastante intrincada, ainda mais quando consideradas todas as interações do spin desemparelhado com o ambiente que o rodeia. De fato espectros de RPE bastante complexos podem ser obtidos, mesmo em se tratando de substâncias orgânicas relativamente simples.

Ao se tratar de elétrons desemparelhados em átomos e moléculas, contribuições relativas ao momento angular orbital do elétron e interação spin-órbita devem ser incluídas ao modelo simplificado acima descrito. Tais contribuições acabam por proporcionar um desvio no valor de  $g_e$ , de modo que o fator  $g$  de moléculas e sistemas mais complexos passam a ser descritos por  $g = g_e + \Delta g$ . A baixa simetria comumente encontrada em sistemas moleculares resulta em interações spin-órbita bastante anisotrópicas, de modo que  $g$  constitui, na verdade, um tensor.  $\Delta g$  carrega informações acerca de detalhes da função de onda do sistema, bem como campos magnéticos locais experienciados pela espécie paramagnética em estudo, o que torna a análise do fator  $g$  uma ferramenta poderosa na determinação de características intrínsecas do material.

Outra importante característica obtida de espectros de RPE é a interação do spin eletrônico com o momento magnético de núcleos vizinhos. Assim como os elétrons, os núcleos podem apresentar um momento magnético ( $\mu_n$ ), associado ao seu momento angular de spin ( $m_I$ ), dado por:

$$\vec{\mu}_n = -g_n \mu_{Bn} \vec{m}_I, \quad (2.5)$$

sendo  $g_n$  o fator  $g$  nuclear e  $\mu_{Bn}$  o magnéton nuclear.

A presença do momento magnético do núcleo sugere a inserção de dois termos na Equação (2.2) com relação à energia do sistema; um relacionado à interação de  $\mu_n$  com o campo magnético externo (Efeito Zeeman nuclear) e outro relacionado à interação de  $\mu_n$  com o momento magnético eletrônico conhecida como interação hiperfina.

A interação hiperfina pode ser dividida em uma componente isotrópica e outra anisotrópica, dependendo da distância considerada entre o elétron e o núcleo. Em regiões bem próximas ao núcleo, o campo magnético “experenciado” pelo elétron pode ser considerado aproximadamente constante e a energia de interação pode ser estimada através da densidade eletrônica próxima ao núcleo (contribuição de contato ou contribuição de Fermi - Figura 2.2a):

$$E_{h(iso)} = A \cdot \vec{m}_s \cdot \vec{m}_I = AS_z I_z \quad (2.6)$$

sendo  $A$  a constante de acoplamento hiperfino, a qual representa uma estimativa da densidade eletrônica sobre o núcleo:

$$A = \frac{8\pi}{3} g \mu_B g_n \mu_{Bn} |\Psi(0)|^2. \quad (2.7)$$

Por outro lado, uma interação dipolar clássica pode ser considerada quando elétron e núcleo se encontram a certa distância conforme ilustra a Figura 2.2b. Neste caso a energia de interação decai com a terceira potência da distância e depende da orientação relativa dos dipolos e do vetor que os une (dada por  $\theta$ , Figura 2.2):

$$E_{h(dip)} = \left( \frac{\mu_0}{4\pi} \right) \left[ \frac{\vec{\mu}_e \cdot \vec{\mu}_n}{r^3} - 3 \frac{(\vec{\mu}_e \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_n \cdot \vec{r})}{r^5} \right], \quad (2.8)$$

onde  $\mu_0$  representa a permeabilidade magnética do vácuo.

A Figura 2.3 ilustra um espectro hipotético de RPE de um sistema com acoplamento hiperfino isotrópico para os casos de  $m_I = 1/2$  (tipicamente prótons e átomos de hidrogênio) e  $m_I = 1$  (tipicamente átomos de nitrogênio).

Dada a existência da componente dipolar do acoplamento hiperfino, a qual apresenta uma dependência com a direção relativa entre os momentos de dipólo (e campo magnético externo  $B$ ), contribuições anisotrópicas devem ser incorporadas à componente  $A$ , apresentada nas Equações (2.7) e 2.6, a fim de descrever as interações hiperfinas apropriadamente. Deste modo  $A$ , de forma análoga à  $g$ , é na realidade um tensor (para detalhes ver (WEIL; BOLTON, 2007)).

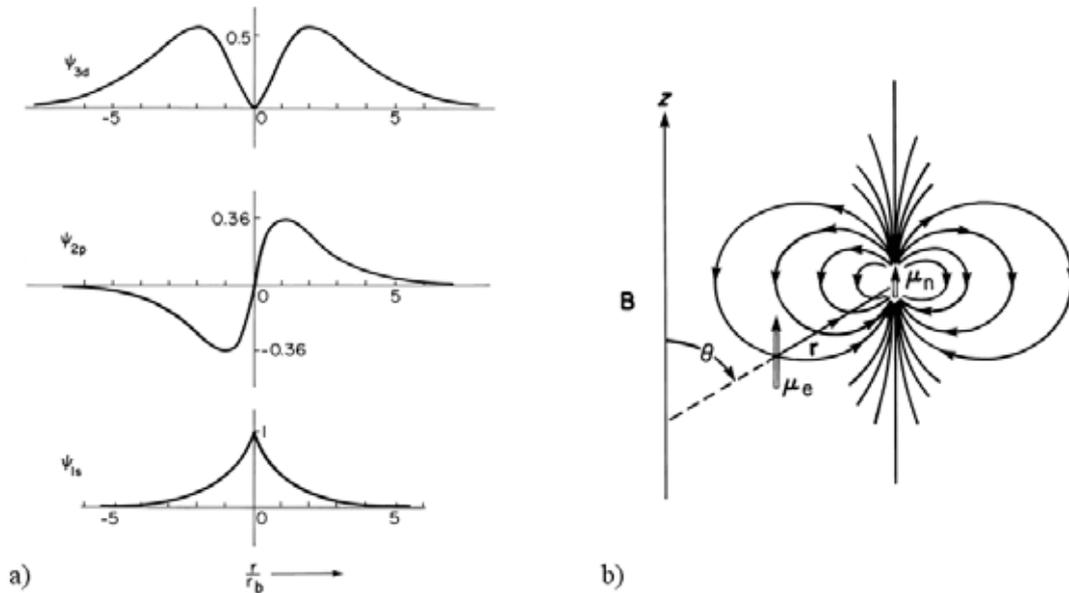


Figura 2.2: Componentes da interação hiperfina: a) distribuição radial de funções de onda hidrogenoides nas proximidades do núcleo, atômico associada com a interação de contato; b) representação esquemática da interação dipolar entre os momentos magnéticos eletrônico e nuclear (WEIL; BOLTON, 2007).

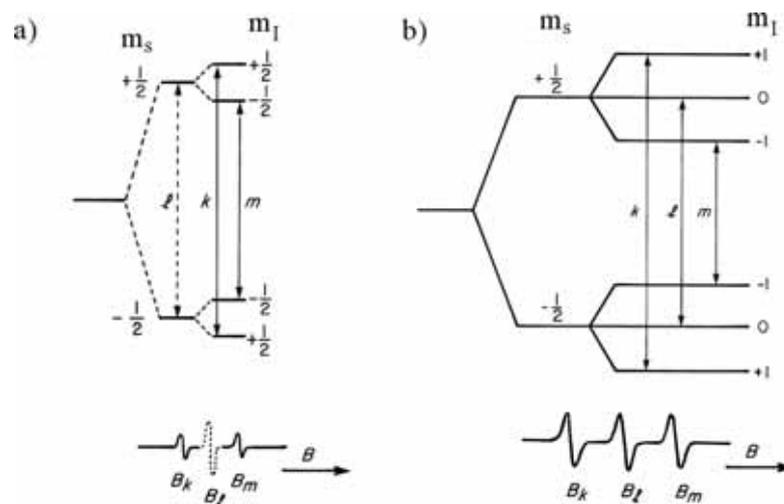


Figura 2.3: Exemplos de interações hiperfinas e espectros resultantes: a) interação hiperfina com núcleos que apresentam  $m_I = \frac{1}{2}$ ; b) interação hiperfina com núcleos que apresentam  $m_I = 1$ . A linha pontilhada representa a transição esperada na ausência de interações hiperfinas (adaptada de (WEIL; BOLTON, 2007)).

## 2.2 Características estruturais e distribuição do fator g de melaninas sintéticas

### 2.2.1 Introdução

#### 2.2.1.1 Estrutura macromolecular

As melaninas representam uma importante classe de pigmentos naturais em função de suas propriedades biológicas de foto-proteção e possíveis aplicações tecnológicas. Melaninas naturais estão presentes em uma grande variedade de plantas e animais, são caracterizadas por uma série de propriedades, como alta insolubilidade, intensa cor escura, resistência à hidrólise, falta de regularidade molecular e paramagnetismo. Como materiais de engenharia, estes compostos têm sido apontados como possíveis semicondutores orgânicos, a serem empregados na fabricação de dispositivos flexíveis de baixo impacto ambiental e custo relativo (MEREDITH et al., 2006; MEREDITH; SARNA, 2006; GONÇALVES; FILHO; GRAEFF, 2006).

Devido ao fato deste biomaterial apresentar alta insolubilidade em diversos solventes, e a dificuldades técnicas envolvidas na sua extração *in natura*, diferentes rotas de síntese *in vitro* têm sido propostas para a obtenção de melaninas (ZHONG et al., 2008b; LAWRIE; MEREDITH; MCGEARY, 2008; PEZZELLA et al., 2010; D'ISCHIA et al., 2009). Neste sentido, compostos sintéticos são tradicionalmente obtidos por dois processos: *i*) oxidação de tirosina ou L-3,4-dihidroxifenilalanina (L-DOPA), através de reação enzimática, e *ii*) auto-oxidação em solução aquosa alcalina. Em ambos os procedimentos utiliza-se água como solvente e o material resultante da síntese apresenta um alto grau de heterogeneidade estrutural e insolubilidade (PROTA, 1992).

De fato, apesar de suas interessantes propriedades opto-eletrônicas, até o momento não há uma compreensão satisfatória da estrutura macromolecular de derivados de melanina. Muitos artigos de revisão têm se dedicado à elucidação química desses materiais, contudo, a baixa solubilidade do composto torna difícil a determinação das propriedades físicas, químicas e estruturais por técnicas espectroscópicas tradicionais. Em geral, existe um consenso de que as melaninas consistem de várias formas redox dos monômeros 5,6-dihidroxi-indol (DHI) e ácido 5,6-dihidroxi-indol-2-carboxílico (DHICA) (Figura 2.4a), contudo os detalhes acerca da conectividade entre estas unidades ainda são bastante controversos e diferentes mecanismos de reação de polimerização e macroestruturas resultantes têm sido propostos (GONÇALVES; FILHO; GRAEFF, 2006).

Atualmente uma das hipóteses mais aceitas descreve melaninas como sendo compostas

de subestruturas planares empilhadas das unidades DHI e DHICA (bem como suas estruturas oxidadas) de forma similar ao grafeno (Figura 2.4b) (ZAJAC et al., 1994). Contudo a possibilidade de formação de estruturas poliméricas durante o processo de síntese não pode ser completamente descartada (MEREDITH; SARNA, 2006).

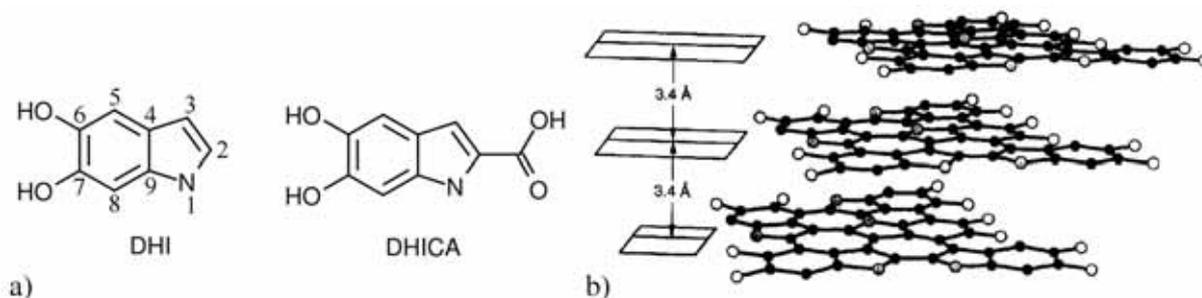


Figura 2.4: Estruturas atualmente mais aceitas de derivados de melanina: a) unidades básicas de repetição e b) estrutura macromolecular (ZAJAC et al., 1994).

De acordo com o modelo de estruturas empilhadas, as melaninas seriam compostas do empilhamento de oligômeros (ou proto-moléculas), contendo de 4 a 8 unidades monoméricas, alinhadas ao longo do eixo  $z$  e espaçadas por uma distância média de 3,4 Å. Contudo, os detalhes acerca da conectividade das unidades de repetição configuram ainda um tema ativo de pesquisa.

Estudos de polimerização oxidativa de compostos 5,6-dihidroxi-indol sugerem a formação de distintos oligômeros, os quais são apresentados nas Figuras 2.5 e 2.6. De forma geral oligômeros baseados nas estruturas DHI apresentam conexões envolvendo os sítios 2, 3, 5 e 8, enquanto que oligômeros baseados nas estruturas DHICA apresentam conexões envolvendo os sítios 3, 5 e 8.

Em especial a existência dos dímeros 2-2', 2-5', 2-8' é frequentemente relatada na literatura, no entanto, devido à Química extremamente rica associada às quinonas, outras estruturas também podem ser formadas durante o processo de síntese.

Neste sentido, visando melhor avaliar possíveis reações que ocorrem no meio reacional durante o processo de síntese de melaninas, cálculos de estrutura eletrônica foram empregados na análise de índices de reatividade das estruturas monoméricas (e suas formas reduzidas e oxidadas), a fim de avaliar detalhes acerca da conectividade entre elas, bem como propor possíveis estruturas formadas.

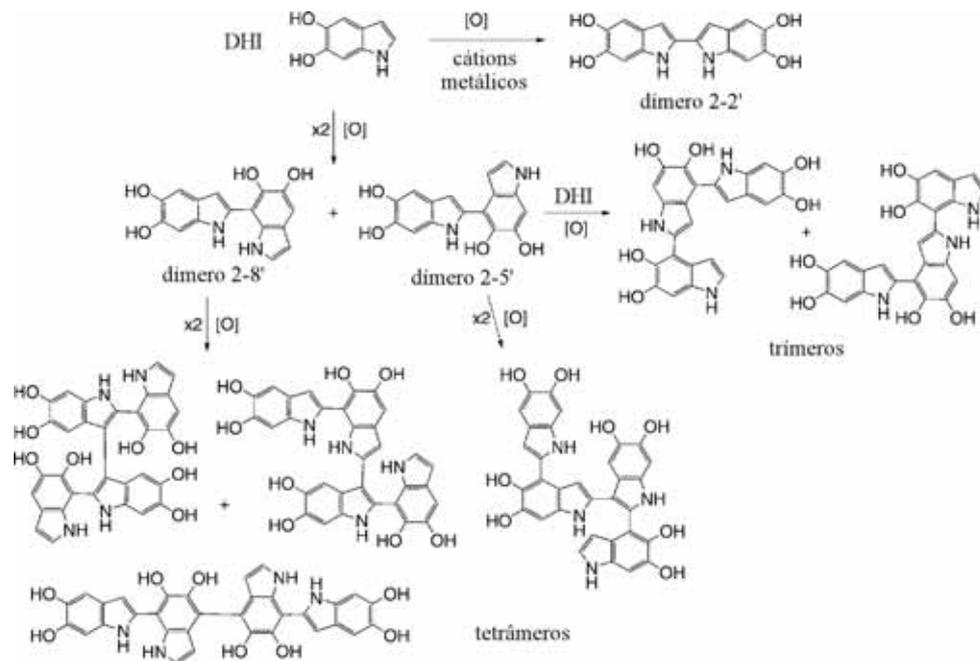


Figura 2.5: Estruturas dos oligômeros de melanina derivados do DHI (adaptada de (ITO et al., 2011)).

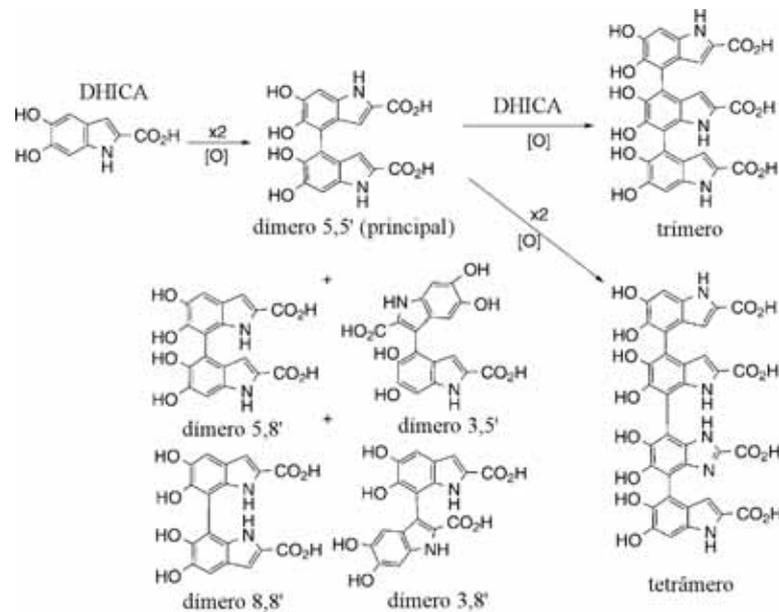


Figura 2.6: Estruturas dos oligômeros de melanina derivados do DHICA (adaptada de (ITO et al., 2011)).

### 2.2.1.2 Paramagnetismo

Além das características estruturais, várias outras propriedades básicas de melaninas, como a origem do paramagnetismo intrínseco e características de absorção e luminescência, não são

ainda bem compreendidas. Em particular, a presença de centros paramagnéticos estáveis é amplamente relatada na literatura (MEREDITH; SARNA, 2006). Tais centros são detectados experimentalmente através de um sinal de RPE persistente, observável mesmo em condições experimentais extremas. Estes, por sua vez, são sensíveis a uma série de fatores externos como: pH (CHIO; HYDE; SEALY, 1982), temperatura (CHIO; HYDE; SEALY, 1980), iluminação (SARNA; SEALY, 1984), presença de agentes oxidantes, redutores (DUNFORD et al., 1995; RESZKA; MATUSZAK; CHIGNELL, 1998) ou centros metálicos (NAJDER-KOZDROWSKA et al., 2009), sendo observada uma grande variação nos parâmetros espectroscópicos reportados na literatura (fator  $g$ , forma de linha e largura de linha).

A concentração de radicais em melanina é geralmente discutida em termos do “equilíbrio de comproporcionamento”, o qual descreve o balanço entre a presença de espécies monoméricas totalmente reduzidas, totalmente oxidadas e unidades semi-reduzidas ou oxidadas, dado por:



onde  $QH_2$  e  $Q$  representam unidades orto-hidroquinona e orto-quinona, respectivamente, e  $SQ\cdot$  o radical livre correspondente. O equilíbrio é fortemente deslocado para a esquerda, de modo que a concentração de radicais  $SQ\cdot$  é bastante baixa; tipicamente uma razão de 1 estrutura radicalar para 1000 estruturas completamente oxidadas ou reduzidas (FRONCISZ; SARNA; HYDE, 1980; MEREDITH; SARNA, 2006).

Em geral, há certo consenso na literatura a respeito da presença de dois (ou mais) centros paramagnéticos distintos em derivados de melanina (CHIO; HYDE; SEALY, 1982; MOSTERT et al., 2013; PASENKIEWICZ-GIERULA; SEALY, 1986), os quais são fortemente influenciados pelo pH das amostras. A existência destas espécies é observada tanto em soluções aquosas como no estado sólido (pastilhas). A Figura 2.7 ilustra a dependência de parâmetros espectroscópicos de melaninas com o pH nestes dois casos.

Como se pode notar, os espectros apresentam uma clara alteração em função do pH das amostras. Tal alteração é atribuída à variação do equilíbrio entre dois centros paramagnéticos, com características espectroscópicas distintas, presentes nos sistemas. Recentemente tais centros foram definidos como radicais centrados sobre átomos de carbono (*carbon-centered radicals-CCR*) e radicais livres de semiquinonas (*semiquinone free radicals-SFR*), apresentando, respectivamente, os valores de fator  $g$  de 2,003 e 2,005 (MOSTERT et al., 2013).

No caso de pastilhas de melanina, diferentemente do que é observado em suspensões aquosas, o espectro é dominado por CCRs ( $\sim 2,003$ ) em detrimento dos sinais das SFRs. Contudo

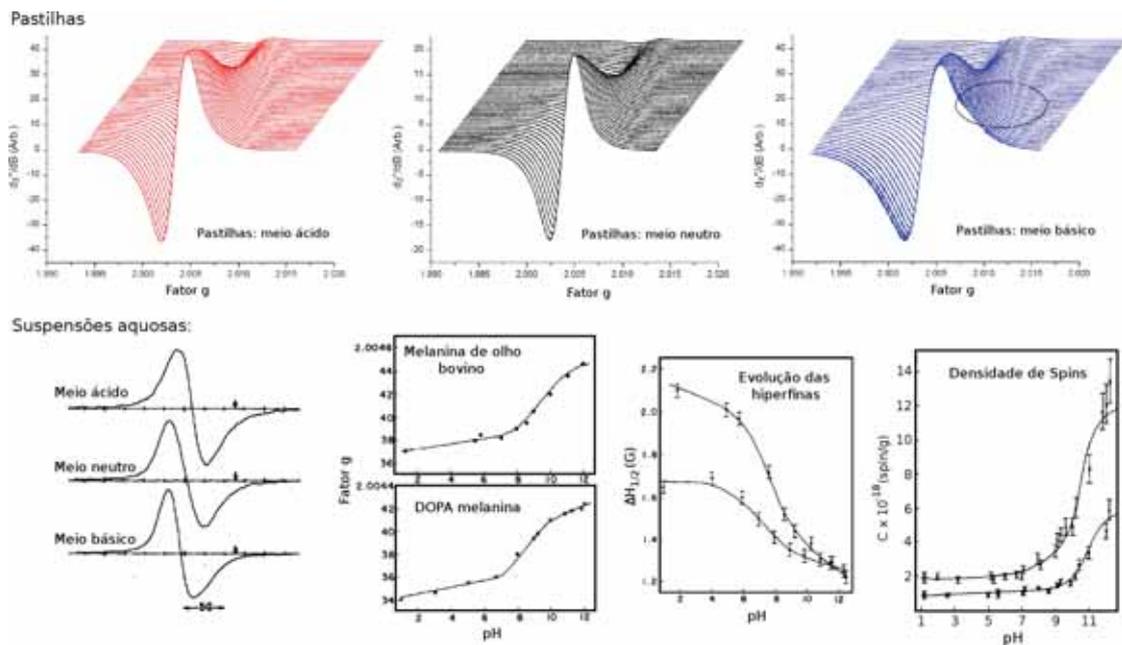


Figura 2.7: Alterações das características espectroscópicas de RPE de melaninas pela variação do pH. *Parte superior*: melaninas no estado sólido em forma de pastilhas, obtidas de soluções com diferentes pH (MOSTERT et al., 2013); *Parte inferior*: suspensões aquosas de melaninas (CHIO; HYDE; SEALY, 1982)

em pastilhas obtidas de soluções básicas, sinais relativos às SFRs podem ser também observados (círculo na parte superior da Figura 2.7). Nestes sistemas, o aparecimento de SFRs é explicado em termos do deslocamento da reação de comproporcionamento na direção dos produtos (Equação (2.9)), induzido pela presença de grupos  $OH^-$ , que levam à formação de semiquinonas. Mostert e colaboradores não apresentam em seu trabalho uma proposição da real natureza das estruturas associadas aos CCRs. No artigo é apenas discutida a redução do sinal destas estruturas promovida pela quebra da conformação empilhada de melaninas após a interação com água (ou grupos  $OH^-$ ) nos sistemas (MOSTERT et al., 2013).

No caso de melaninas em suspensões aquosas básicas, seguindo a mesma denominação proposta por Mostert e colaboradores, o sinal é dominado pela presença de SFRs ( $g = 2,005$ ), apresentando um deslocamento para menores valores de  $g$  (CCR,  $g = 2,003$ ) em função da redução do pH das soluções (soluções mais ácidas). Como pode ser observado na Figura 2.7, soluções básicas apresentam maiores larguras de linha ( $\Delta H_{1/2}$ ) em comparação com soluções ácidas, o que sugere a existência de um número maior de acoplamentos hiperfinos não resolvidos em defeitos CCRs, do que em estruturas SFRs. Chio e colaboradores também apontam um aumento da densidade de spin em função do aumento do pH das soluções (CHIO; HYDE; SEALY, 1982), também observado por (PASENKIEWICZ-GIERULA; SEALY, 1986), e atribuído

à formação de semiquinonas devido ao deslocamento da equação de comproporcionamento.

Um aumento da intensidade do sinal em função da temperatura das suspensões aquosas também é relatado (CHIO; HYDE; SEALY, 1980), no entanto não é observada uma dependência acentuada. Em altas temperaturas se observa uma queda do sinal advinda da degradação do composto, sendo o sinal ainda observado até a queima total da amostra. Tal resultado sugere que moléculas de oxigênio não influem diretamente no centro paramagnético responsável pelo sinal (BLOIS; ZAHLAN; MALING, 1964).

A ausência de uma dependência exponencial da densidade de spin com a temperatura evidencia que o sinal não se deve a elétrons termicamente excitados dispostos na banda de condução (BLOIS; ZAHLAN; MALING, 1964). Modelos teóricos, baseados no conceito de estruturas poliméricas, sugerem que a presença de defeitos profundos poderia explicar de forma apropriada a dependência observada do sinal com a temperatura. Tais defeitos seriam associados a terminações do polímero, as quais definiriam estados localizados no meio do *gap* do material. A captura de um elétron por este defeito resultaria na formação de um centro paramagnético de alta estabilidade nas amostras, como de fato é observado em melaninas. A possível captura de um segundo elétron pelo mesmo centro, faria com que este apresentasse uma energia de ionização reduzida em relação ao primeiro, devido a interações repulsivas elétron-elétron neste sítio. Desta forma este segundo elétron seria mais facilmente transferido para outros estados de defeito através de sucessivos *hoppings* (saltos dos portadores) envolvendo estados próximos à banda de condução. O modelo assim prevê um aumento pouco significativo na intensidade do sinal de RPE com o aumento da temperatura (GALVÃO; CALDAS, 1990).

Apesar do grande volume de trabalhos experimentais, nos quais alterações das características do espectro de RPE têm sido atribuídas à modificação do equilíbrio químico entre espécies paramagnéticas presentes no sistema (Equação (2.9)), nenhum estudo sistemático tem sido realizado a fim de se avaliar mais profundamente a origem destes sinais. Neste sentido, no presente trabalho visamos comparar parâmetros de RPE obtidos de cálculos de estrutura eletrônica das diferentes unidades monoméricas de melanina (totalmente oxidada/reduzida e radicalar), a fim identificar aspectos relevantes acerca da origem do paramagnetismo nestes compostos e também avaliar possíveis dependências com parâmetros experimentais externos. Cálculos complementares, envolvendo unidades diméricas, também foram realizados a fim de melhor avaliar a validade dos resultados obtidos para os monômeros em estruturas mais estendidas.

### 2.2.1.3 Melaninas sintetizadas em dimetilsulfóxido (DMSO)

Em adição às melaninas tradicionais sintetizadas em água (H-melanina), derivados de melanina solúveis em dimetilsulfóxido (D-melanina) têm sido obtidos através da oxidação do composto L-3,4-dihidroxifenil-alanina (L-DOPA) em DMSO, na presença de peróxido de benzoíla (LORITE et al., 2006; SILVA et al., 2004). O material apresenta propriedades promissoras para a fabricação de dispositivos, pois, uma vez que o mesmo é solúvel em DMSO, torna possível a produção de filmes finos mais homogêneos. Contudo, suas características estruturais e eletrônicas ainda não são compreendidas em detalhe. Recentes estudos sugerem que D-melaninas apresentam relevantes diferenças estruturais com relação às H-melaninas que asseguram sua solubilidade em DMSO (XAVIER, 2011). De forma geral é proposta a presença de grupos sulfonados laterais, conforme ilustra a Figura 2.8.

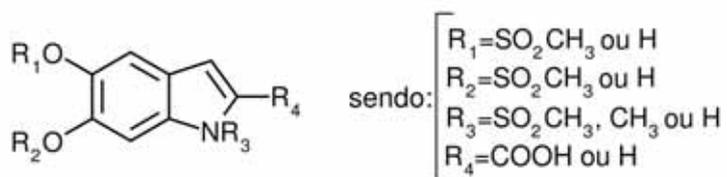


Figura 2.8: Estruturas monoméricas propostas para melaninas sintetizadas em DMSO (adaptada de (BRONZE-UHLE et al., 2013)).

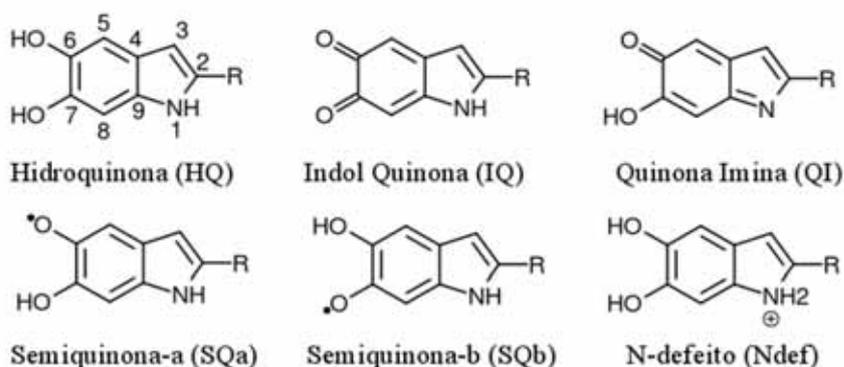
Como as estruturas básicas das H- e D-melaninas são iguais, a análise dos sítios de reatividade realizada para as melaninas tradicionais foi extrapolada para as D-melaninas. Tal análise tem como objetivo melhor avaliar possíveis reações que ocorrem durante o processo de síntese, e identificar possíveis estruturas resultantes.

## 2.2.2 Metodologia

### 2.2.2.1 Otimização de geometria

A Figura 2.9 apresenta a estrutura dos monômeros avaliados no estudo dos parâmetros de RPE. Os compostos Ndef01 e Ndef02 foram inseridos no estudo, uma vez que resultados preliminares de XPS indicam a presença de espécies  $N^+$  em H-melaninas (FRATODDI; VENDITTI; RUSSO, 2011), sendo assim interessante avaliar qual a resposta de RPE destas unidades.

Cálculos preliminares, realizados com um número limitado de estruturas, apontaram que os valores de fator  $g$  obtidos para monômeros de melanina apresentavam uma dependência significativa com a posição dos grupos OH e COOH com relação aos anéis planares. Devido a isso, 50



onde:  $\begin{cases} R = H \text{ para estruturas DHI (01)} \\ R = \text{COOH para estruturas DHICA (02)} \end{cases}$

Figura 2.9: Estruturas monoméricas de melanina estudadas.

estruturas com diferentes ângulos diedrais foram aleatoriamente construídas e pré-otimizadas a fim de avaliar os parâmetros de RPE aqui descritos. Tal abordagem mostra-se de fato interessante, pois permite melhor avaliar da influência de fatores externos, como temperatura, na dispersão dos parâmetros de RPE dos compostos (possivelmente induzidas por alterações conformacionais).

No caso das estruturas IQ01, cálculos de dinâmica molecular (DM) foram realizados para a obtenção de estruturas randômicas. A DM foi realizada empregando-se o campo de força AMBER99 e considerando-se a molécula em contato com um reservatório térmico a 1000 K durante o intervalo de tempo de 1 ps (passos de 0,01 ps). Os cálculos foram realizados com o auxílio do software Gabedit (ALLOUCHE, 2011).

As geometrias do estado fundamental de todas as estruturas (aniônicas e catiônicas para os monômeros HQ01, HQ02, IQ01, IQ02, QI01 e QI02 e radicalares para Ndef01, Ndef02, SQ01a, SQ01b, SQ02a e SQ02b) foram, então, pré-otimizadas numa abordagem HF/PM6 (com alto gradiente de corte), a fim de evitar problemas de convergência. Subsequentemente as estruturas obtidas foram otimizadas numa abordagem DFT, empregando-se o funcional de troca e correlação B3LYP e o conjunto de funções de base 6-31G (DFT/B3LYP/6-31G).

Para os cálculos de índices de reatividade, estruturas neutras dos monômeros apresentados na Figura 2.9 foram otimizadas numa abordagem DFT/B3LYP/6-31G (UKS e RKS).

Os cálculos de otimização foram todos realizados com o auxílio do pacote computacional GAMESS (SCHMIDT et al., 1993). O pacote MOPAC2009 foi empregado nas pré-otimizações

(STEWART, 2009, 1990).

### 2.2.2.2 Cálculo dos parâmetros de RPE

O cálculo dos parâmetros do HS foi realizado para todas as estruturas otimizadas descritas na Figura 2.9. Uma abordagem DFT, com diferentes combinações de funcionais de densidade eletrônica e conjunto de funções de base, foi empregada no estudo de cada estrutura:

- B3LYP/6-31G\*\*;
- B3LYP/EPRII;
- PBE0/6-31G\*\*;
- PBE0/EPRII.

Em geral é sabido que os funcionais híbridos B3LYP e PBE0 proporcionam bons resultados na obtenção de parâmetros de RPE (NEESE, 2009). Contudo, funções de base que sejam mais flexíveis nas proximidades do núcleo, como o EPRII, devem ser preferidas em cálculos de constantes hiperfinas. No caso do cálculo de fatores  $g$ , funções estendidas como a 6-31G\*\* mostram-se mais apropriadas (NEESE, 2009).

A fim de avaliar valores médios das grandezas obtidas, a probabilidade de ocorrência de cada estrutura foi estimada através do cálculo do fator de Boltzmann (FB), dado por:

$$FB_i = e^{-\frac{\Delta E_i}{k_B T}} \quad (2.10)$$

sendo que  $\Delta E_i$  representa a diferença de energia total entre a  $i$ -ésima estrutura e o composto mais estável obtido da otimização;  $k_B$  representa a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura (considerada igual a 300 K). Os valores médios foram então obtidos através de médias ponderadas:

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_i A_i e^{-\frac{\Delta E_i}{k_B T}}}{\sum_i e^{-\frac{\Delta E_i}{k_B T}}}, \quad (2.11)$$

onde  $A_i$  representa o valor da grandeza  $A$  relativa à  $i$ -ésima estrutura e  $\langle A \rangle$  o seu valor médio.

Os cálculos dos parâmetros de RPE foram todos realizados com o auxílio do pacote computacional Orca (NEESE, 2013, 2012).

### 2.2.2.3 Cálculo dos índices de reatividade

Os IFCAs foram obtidos numa abordagem DFT/B3LYP/6-31G, de forma similar ao estudo dos polímeros (Seção 1.2.2). Para sistemas com camada aberta empregou-se a aproximação ROKS, visando evitar problemas de contaminação de spin (GALEMBECK; CARAMORI, 2003).

Uma vez que a análise dos IFCAs visa avaliar características de reatividade relacionadas à síntese das melaninas, os cálculos foram realizados em vácuo, água e DMSO. Os solventes foram simulados através dos modelos PCM (*Polarizable Continuum Model*) (LEVINE, 1999) e COSMO (KLAMT; SCHUURMANN, 1993), tanto na otimização de geometria como no cálculo dos IFCAs.

A fim de tornar a análise de IFCAs mais quantitativa e limitar o número de possíveis reações a serem propostas entre os monômeros, optou-se por se realizar o cálculo de índices de dureza e maciez locais (*local hardness* e *local softness*) (LEWARS, 2010) para cada estrutura. Tais índices ( $s_i^k$ ) correlacionam a informação acerca da reatividade local, promovida pelos IFCAs, com a maciez total ( $S$ ) da molécula, isto é, a sua polarizabilidade. Deste modo, considerando-se os reagentes envolvidos, é possível estimar quais átomos de cada molécula são mais propensos a reagirem, baseando-se no princípio HSAB (do acrônimo em inglês *hard and soft acids and bases*). A Equação (2.12) ilustra a forma como os parâmetros são obtidos (LEWARS, 2010):

$$s_i^k = f_i^k \cdot S \quad \text{para} \quad k = +, - \text{ ou } 0, \quad (2.12)$$

$$\text{sendo} \quad S = \frac{1}{I-A},$$

onde  $I$  e  $A$  representam, respectivamente, o potencial de ionização e a afinidade eletrônica da molécula em estudo, os quais podem ser estimados da seguinte forma:

$$I = E(N-1) - E(N), \quad (2.13)$$

$$A = E(N) - E(N+1),$$

sendo  $E(M)$  a energia total do composto considerado contendo  $M$  elétrons.

De acordo com o princípio HSAB, interações eletrófilo/nucleófilo e radical/radical são favorecidas entre átomos com maciez semelhante (LEWARS, 2010). Neste sentido, através da comparação dos valores de  $s_i^k$ , é possível propor reações específicas que podem ocorrer durante

o processo de síntese.

Deste modo, visando reduzir o número de estruturas diméricas propostas, foram consideradas como reações mais prováveis entre as estruturas *A* e *B* aquelas envolvendo os átomos mais reativos de *A* (obtidos do estudo dos IFCA's) e os átomos de *B* cuja diferença nos valores de  $s_{i,A}^{k_1}$  (*i*-ésimo átomo de *A*) e  $s_{j,B}^{k_2}$  (*j*-ésimo átomo de *B*) não excedesse 5% de  $s_{i,A}^{k_1}$ :

$$\left| \frac{s_{i,A}^{k_1} - s_{j,B}^{k_2}}{s_{i,A}^{k_1}} \right| \leq 0,05, \quad (2.14)$$

onde  $k_1 = (+)$  e  $k_2 = (-)$ , no caso de ataques de agentes nucleofílicos sobre o *i*-ésimo átomo de *A*;  $k_1 = (-)$  e  $k_2 = (+)$ , no caso de ataques de agentes eletrofílicos sobre o *i*-ésimo átomo de *A* e  $k_1 = k_2 = (0)$  no caso de reações radicalares. As comparações foram realizadas através de um programa desenvolvido em Fortran 90.

Todos os cálculos de índice de reatividade foram efetuados com o auxílio do pacote computacional GAMESS (SCHMIDT et al., 1993).

## 2.2.3 Resultados e Discussões

### 2.2.3.1 Análise dos índices de reatividade

#### a) Unidades monoméricas

As Figuras 2.10 e 2.11 ilustram os IFCA's obtidos no vácuo para os diferentes monômeros estudados. Resultados muito similares foram obtidos considerando-se os solventes (água e DMSO) em ambas as abordagens (PCM e COSMO). Regiões em vermelho e azul delimitam, respectivamente, sítios de alta e baixa reatividade com relação a ataques nucleofílicos ( $f^+$ ), eletrofílicos ( $f^-$ ) e radicalares ( $f^0$ ). As demais cores representam sítios de reatividades intermediárias, dadas pela ordem decrescente: vermelho, laranja, amarelo, verde e azul.

De modo geral, a análise dos IFCA's sugere as seguintes regiões reativas sobre os monômeros:

- carbono 2 (no anel pirrol) para reações radicalares;
- carbonos 2, 5 e 8 para reações com agentes nucleofílicos;
- oxigênios para reações com agentes eletrofílicos.

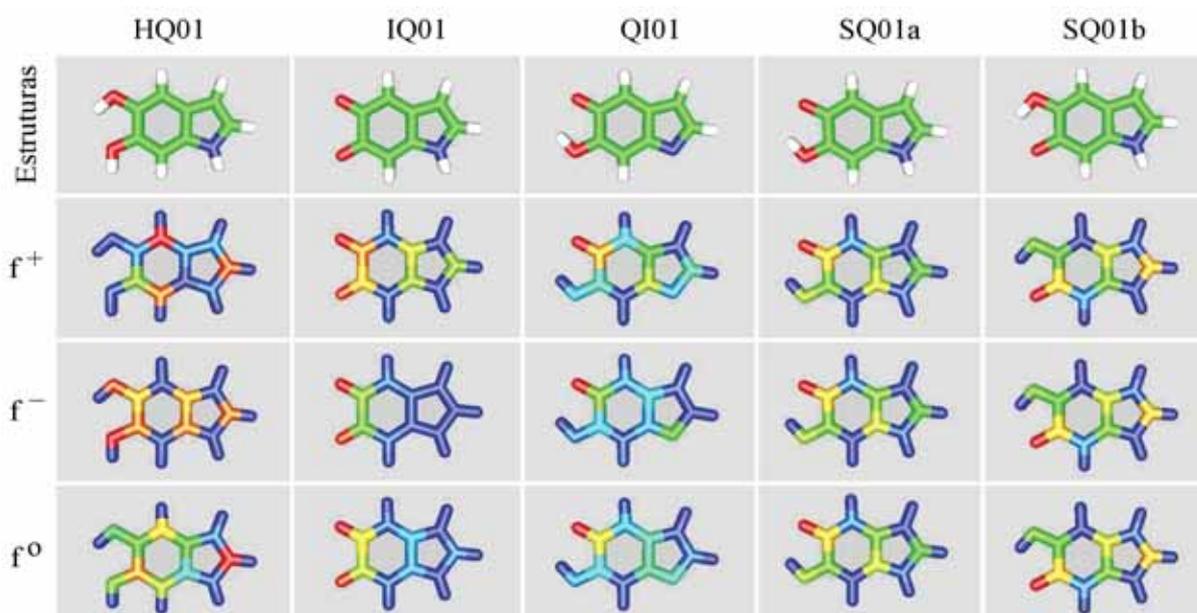


Figura 2.10: Índices de Fukui condensados aos átomos calculados para os monômeros DHI. Na primeira linha são apresentadas as estruturas dos compostos onde as cores representam diferentes átomos. Nas demais linhas as cores representam a reatividade de cada sítio.

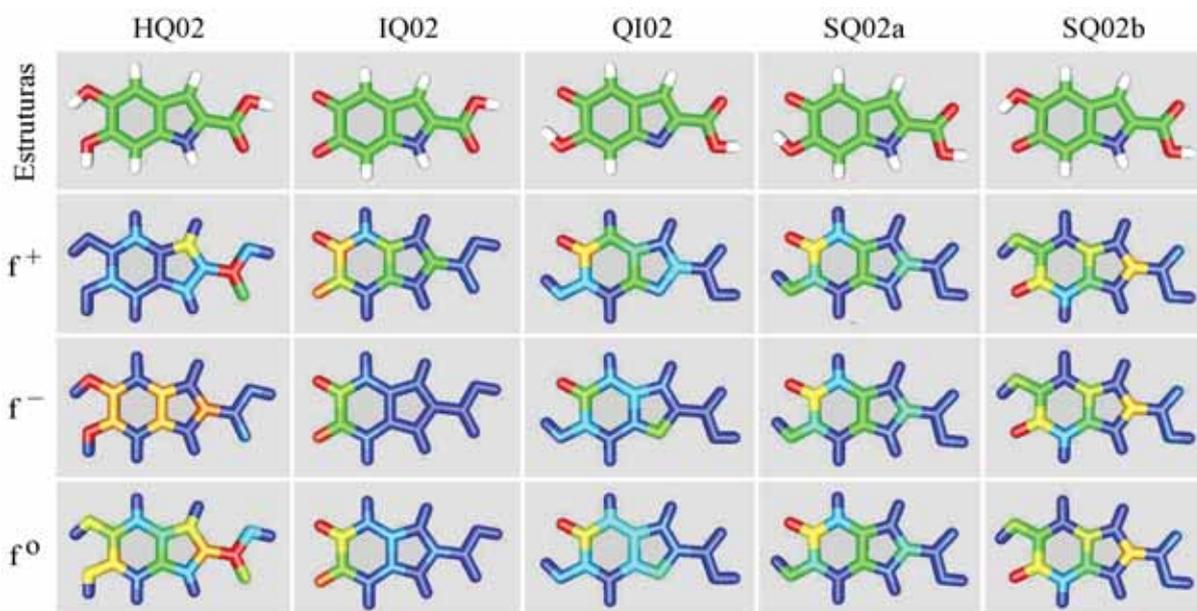


Figura 2.11: Índices de Fukui condensados aos átomos calculados para os monômeros DHICA. Na primeira linha são apresentadas as estruturas dos compostos onde as cores representam diferentes átomos. Nas demais linhas as cores representam a reatividade de cada sítio.

De fato, os resultados acima apresentados permitem avaliar qualitativamente possíveis reações que ocorrem durante a síntese de derivados de melanina e, deste modo, propor as prováveis estruturas resultantes.

Para estruturas DHI, um primeiro dado a ser salientado é a alta reatividade dos oxigênios em quase todas as estruturas avaliadas. Em especial as estruturas DHI-IQ, DHI-QI e DHI-SQ apresentam os oxigênios laterais como os principais centros reativos da molécula. Tal fato sugere que estruturas nas quais o oxigênio não é “protegido” tendem a reagir rapidamente, ou por incorporação de espécies advindas do meio reacional, ou por oxidação/redução do composto, o que é compatível com o processo de comproporcionamento (Equação (2.9)).

A alta reatividade dos oxigênios com relação a agentes eletrofílicos é também compatível com dados experimentais, que apontam a entrada de grupos sulfonados sobre os oxigênios laterais em derivados de melanina sintetizados em DMSO (D-melaninas) (Figura 2.8). Estes grupos proporcionariam solubilidade do composto em DMSO e são esperados em grande quantidade após a síntese (BRONZE-UHLE et al., 2013).

Outro resultado também interessante, no que diz respeito à determinação da estrutura das D-melaninas, é a possibilidade de entrada de radicais sobre o carbono 2 (próximo ao nitrogênio). De fato a entrada de radicais metila ( $\cdot\text{CH}_3$ ) nestes sítios (advindos do processo de oxidação do DMSO (BRONZE-UHLE et al., 2013)) poderia explicar a proporção de hidrogênios observada em espectros de ressonância magnética nuclear, recentemente obtidos em nosso grupo (BRONZE-UHLE et al., 2013), bem como dados de XPS obtidos em colaboração com o grupo da professora Maria Vitória Russo (Universidade *La Sapienza* - Roma) (FRATODDI; VENDITTI; RUSSO, 2011).

Com relação às demais espécies, as estruturas DHI-HQ são aquelas que apresentam uma maior riqueza de informações acerca dos diferentes sítios de reatividade dos monômeros. A alta reatividade com relação a agentes nucleofílicos observada nos sítios 2, 5 e 8 é compatível com a localização dos principais pontos de polimerização das melaninas. Tal resultado, em conjunção com a alta reatividade do sítio 2 das HQ com relação a agentes eletrofílicos, permite compreender a formação dos dímeros 2-2', 2-5' e 2-8', recorrentemente reportados na literatura.

Resultados bastante similares são observados para as unidades DHICA. Neste caso, a alta reatividade relativa do carbono do grupo carboxílico sugere que este grupo tem alta probabilidade de ser removido da molécula, de modo que uma maior proporção de estruturas DHI seria esperada, o que é também experimentalmente observado em melaninas sintéticas (MEREDITH; SARNA, 2006; ITO et al., 2011). Outra característica relevante é a baixa reatividade dos sítios 05 e 08, o que dificulta explicar a formação dos dímeros apresentados na Figura 2.6. Por outro lado observa-se certa reatividade sobre o sítio 3, também relevante na formação dos dímeros 3-5' e 3-8'.

Dado o grande número de combinações possíveis de sítios reativos apresentados na Figu-

ras 2.10 e 2.11, a fim de se propor estruturas diméricas plausíveis formadas durante a síntese, optou-se por se realizar a análise dos índices de maciez local para os átomos mais reativos de cada estrutura (em geral, regiões em vermelho das Figuras 2.10 e 2.11).

As Tabelas 2.1, 2.2 e 2.3 apresentam as combinações mais prováveis de átomos envolvidos em cada tipo de reação (eletrofílica, nucleofílica e radicalar) entre as unidades monoméricas *A* e *B*, obtidas considerando-se água como solvente. Foram avaliados os sítios com maior valor de índice de Fukui da estrutura *A* ( $f_{i,A}^k > 0,8 f_{max,A}^k$ ) e comparadas a maciez local destes com todos os átomos das demais estruturas (reagente *B*). Na Figura 2.12 é ilustrada a numeração adotada para os átomos.

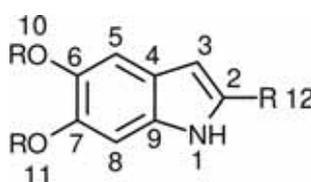


Figura 2.12: Numeração empregada na análise dos índices de maciez local.

Tabela 2.1: Prováveis átomos envolvidos na reação das unidades monoméricas *A* e *B*, seguindo o princípio HSAB:  $i) s_{i,A}^0$  e  $s_{i,B}^0$ .

Reagente A		Reagente B / Átomos									
(Átomo)		HQ01	HQ02	IQ01	IQ02	QI01	QI02	SQ01a	SQ02a	SQ01b	SQ02b
<b>HQ01</b>	<b>02</b>	02	–	–	07	–	–	11	–	04	04
<b>HQ02</b>	<b>12</b>	–	12	–	–	–	–	02, 07	04, 11	–	10
<b>IQ01</b>	<b>10</b>	–	–	10	–	10	–	10	10	11	11
	<b>11</b>	–	–	11	11	–	–	–	–	–	–
<b>IQ02</b>	<b>10</b>	–	–	–	10	10	10	–	10	–	–
	<b>11</b>	–	–	11	11	–	–	–	–	11	–
<b>QI01</b>	<b>10</b>	–	–	10	10	10	–	–	10	–	–
<b>QI02</b>	<b>10</b>	–	–	–	10	–	10	–	10	–	–
<b>SQ01a</b>	<b>10</b>	–	–	10	–	–	–	10	–	11	11
<b>SQ02a</b>	<b>10</b>	–	–	10	10	10	10	–	10	–	–
<b>SQ01b</b>	<b>11</b>	–	–	10, 11	11	–	–	10	–	11	11
<b>SQ02b</b>	<b>11</b>	–	–	10	–	–	–	10	–	11	11

Os dados obtidos indicam a relevância da presença de compostos com diferentes graus de oxidação na formação de estruturas maiores durante a síntese da melanina. Como se pode notar, pouca similaridade entre os índices é obtida entre as estruturas hidrogenadas. Tal resultado é compatível com o fato de derivados de melanina serem sintetizados em meios levemente

Tabela 2.2: Prováveis átomos envolvidos na reação das unidades monoméricas A e B, seguindo o princípio HSAB: *ii)*  $s_{i,A}^+$  e  $s_{i,B}^-$ .

Reagente A (Átomo)	Reagente B / Átomos									
	HQ01	HQ02	IQ01	IQ02	QI01	QI02	SQ01a	SQ02a	SQ01b	SQ02b
<b>02</b>	–	–	06, 07	07	–	01, 06	06	06	07	07
<b>HQ01</b>	<b>05</b>	–	–	06	–	–	–	–	02	02
	<b>08</b>	–	–	07	–	06	01, 06	09	–	–
<b>HQ02</b>	<b>12</b>	–	–	–	–	–	–	–	11	–
<b>IQ01</b>	<b>10</b>	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	<b>11</b>	–	–	–	06	–	–	06	06	02
<b>IQ02</b>	<b>10</b>	–	–	–	–	–	–	–	–	–
<b>QI01</b>	<b>10</b>	–	–	–	–	–	10	–	11	11
<b>QI02</b>	<b>10</b>	–	–	–	–	–	10	10	–	11
<b>SQ01a</b>	<b>10</b>	–	–	–	–	–	10	–	11	11
<b>SQ02a</b>	<b>10</b>	–	–	–	–	–	–	10	–	–
<b>SQ01b</b>	<b>11</b>	–	–	–	–	–	10	–	11	11
<b>SQ02b</b>	<b>11</b>	–	–	–	–	–	10	–	11	11

básicos, uma vez que nesta situação diferentes proporções das unidades HQ, IQ, QI e SQ são esperadas.

Um alto grau de reatividade é observado nos oxigênios laterais. Em especial, reações oxigênio-oxigênio mostram-se bastante prováveis entre as estruturas IQ, QI e SQ. Todavia os produtos esperados deste tipo de reação são relativamente instáveis, de modo que tais reações não devem resultar em estruturas diméricas duradouras durante o processo de síntese. Reações envolvendo os átomos centrais 4 e 9, obtidas para as estruturas IQ, QI e SQ, mostram-se também bastante improváveis, principalmente devido a impedimentos estéricos e estabilidade da estrutura principal.

No que diz respeito à proposição de possíveis sítios de polimerização (ou oligomerização) da melanina, as reações mais interessantes observadas envolvem a interação dos monômeros HQ com as demais estruturas estudadas. A Figura 2.13 apresenta as estruturas diméricas mais prováveis, obtidas da análise dos índices apresentados nas Tabelas 2.1, 2.2 e 2.3 com relação ao monômero A. Estruturas contendo ligações O-O, bem como envolvendo os átomos 4 e 9 não estão representadas.

Das estruturas apresentadas é relevante salientar os dímeros  $S0(i)$ ,  $S-(i)$ ,  $S-(ix)$  e  $S+(vi)$ , os quais são frequentemente relatados na literatura (Figura 2.5). Cabe também ressaltar a ausência de estruturas do tipo 2-8' entre os dímeros mais prováveis, o que sugere que tal

Tabela 2.3: Prováveis átomos envolvidos na reação das unidades monoméricas A e B, seguindo o princípio HSAB: *iii*)  $s_{i,A}^-$  e  $s_{i,B}^+$ .

Reagente A (Átomo)	Reagente B / Átomos										
	HQ01	HQ02	IQ01	IQ02	QI01	QI02	SQ01a	SQ02a	SQ01b	SQ02b	
HQ01	02	–	–	–	02, 09	04	–	02	–	06, 10	06, 09
	07	–	–	–	02, 09	–	04	–	02, 07	06, 10	06, 09
	10	–	–	–	02, 09	04	04	–	02	06, 10	06, 09
	11	–	–	–	02, 09	09	–	04, 11	09	04	04
HQ02	02	–	–	02, 09	04	04	05, 09	02, 07	04, 11	10	10
	10	–	–	04	–	09	–	04, 11	09	–	04
	11	–	03	07	–	09	–	09	–	04	04
IQ01	10	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	11	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
IQ02	10	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	11	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
QI01	10	–	–	–	–	–	–	–	–	–	
QI02	10	–	–	–	–	–	–	–	–	–	
SQ01a	10	–	–	–	–	10	10	10	–	11	11
SQ02a	10	–	–	–	–	–	10	–	11	–	–
SQ01b	11	–	12	–	–	10	–	10	–	11	11
SQ02b	11	–	–	–	–	10	10	10	–	11	11

conexão é menos plausível em relação às conexões apresentadas. Tal resultado sugere que ocorra uma maior formação de dímeros 2-5' e 2-2' nos sistemas, o que é de fato previsto por cálculos de estrutura eletrônica que indicam estes dímeros como os mais estáveis no vácuo e em diferentes solventes (AUTRETO, 2007).

Outra característica importante é a ausência de dímeros 5-8', 5-5' e 8-8' esperados da polimerização de unidades DHICA. A ausência destas estruturas não descarta a hipótese de formação destes dímeros, apenas indicando que a formação destas estruturas é menos provável do que as demais. De fato, a oxidação espontânea de compostos DHICA é, em geral, muito mais lenta do que a de seus análogos DHI, principalmente devido ao efeito indutivo do grupo COOH localizado sobre a posição 2 da estrutura. A oxidação de espécies DHICA é essencialmente uma reação enzimática, uma vez que uma maior proporção destas estruturas é encontrada em melaninas naturais. No entanto, detalhes acerca do mecanismo exato das reações são ainda desconhecidos (GARCÍA-BORRÓN; SÁNCHEZ, 2011).

Dentre as estruturas apresentadas na Figura 2.13, aquelas que pressupõem a retirada do grupo OH mostram-se, em princípio, pouco prováveis. De fato é conhecido, da química de

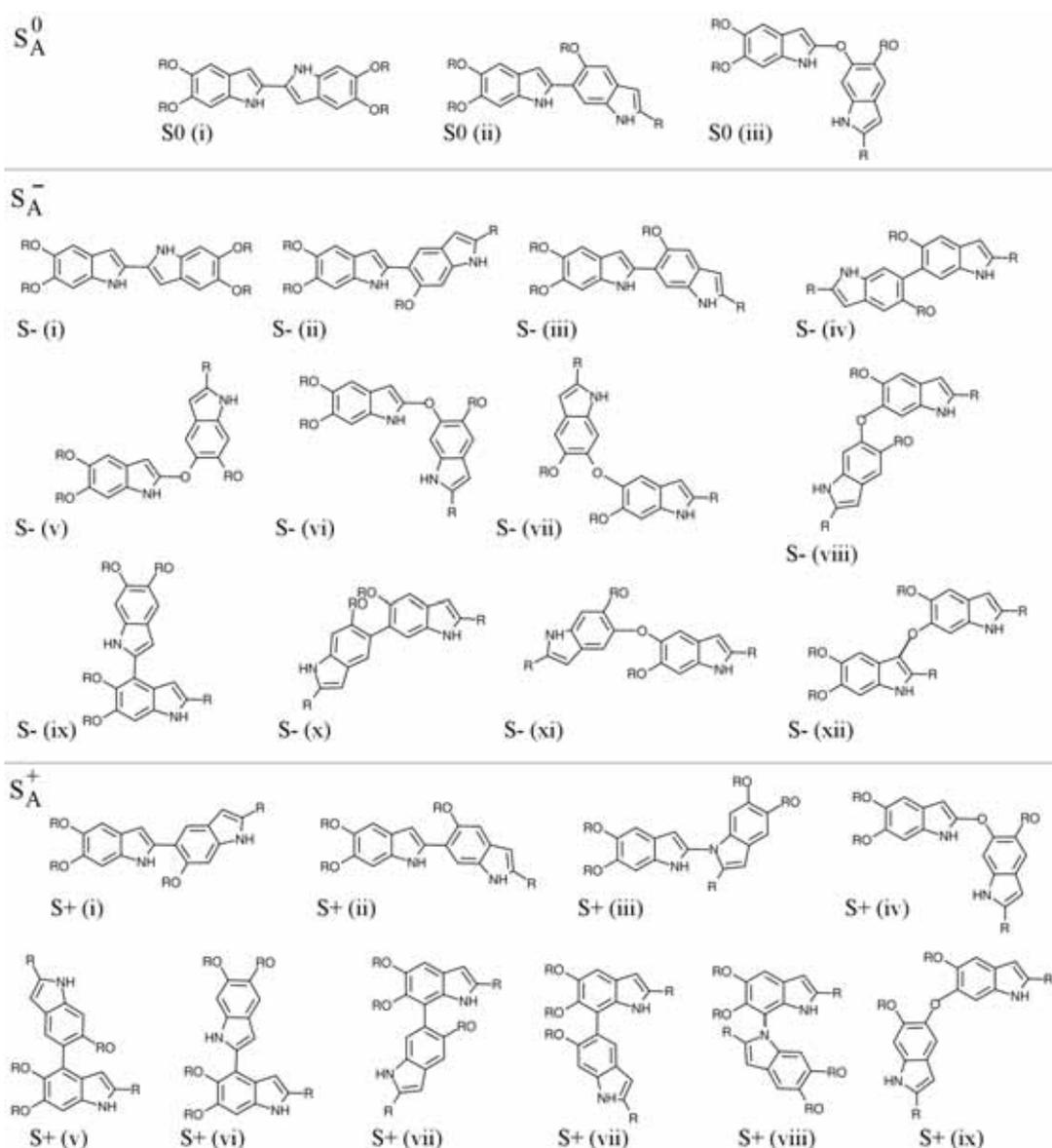


Figura 2.13: Estruturas diméricas mais prováveis obtidas do cálculo de índices de reatividade de melaninas em água.

fenóis, que a retirada grupos *OH* ligados a anéis ressonantes é bastante difícil. Desta forma, apenas as estruturas *S0(iii)*, *S- (v)*, *S- (vi)*, *S- (xii)*, *S+ (iii)*, *S+ (iv)*, *S+ (viii)*, configuram estruturas diferenciadas em relação aos dímeros já propostos. Tais estruturas são principalmente oriundas do ataque nucleofílico de espécies contendo o oxigênio desprotegido sobre o sítio 2 das espécies HQ-DHI e sobre o sítio 3 das espécies HQ-DHICA e, apesar de serem quimicamente plausíveis, não tem sido apontadas na literatura até o presente momento.

## b) Dímeros

Visando melhor avaliar a reatividade de estruturas maiores de melanina, optou-se por realizar o estudo dos IFCA's relativos aos dímeros 2-2' e 2-5', os quais se mostraram os mais prováveis através do estudo das unidades monoméricas.

Neste sentido, distintas estruturas diméricas foram confeccionadas numa conformação inicial planar e otimizadas, em vácuo, numa abordagem DFT/B3LYP/6-31G. Duas conformações iniciais distintas foram consideradas na otimização dos dímeros, as quais se diferenciavam pela rotação de 180° com relação à ligação que unia as unidades monoméricas. Após a otimização de estrutura, IFCA's foram então calculados, também no vácuo, através de uma abordagem DFT/B3LYP/6-31G\*\*. A Figura 2.14 apresenta a numeração empregada na análise dos dímeros.

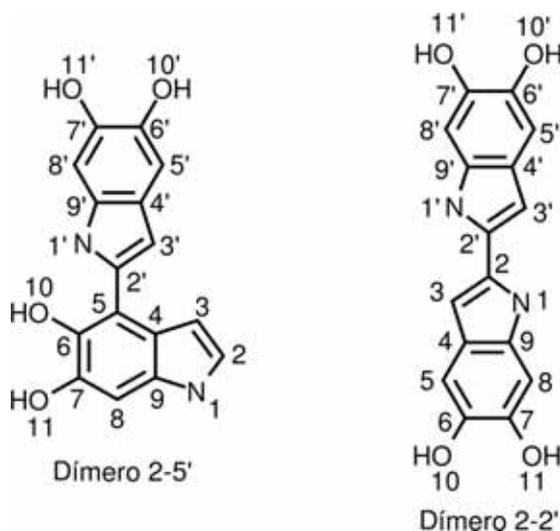


Figura 2.14: Numeração empregada na análise dos dímeros de melanina.

As Figuras 2.15 e 2.16 apresentam os resultados obtidos do cálculo de IFCA's para os dímeros 2-5' gerados a partir de diferentes formas redox das unidades DHI. Os dímeros IQQI-01, QIIQ-02 e SQIQ-01 não estão representados nas figuras, pois estes apresentaram problemas de convergência durante a otimização. Regiões em vermelho e azul nas estruturas delimitam, respectivamente, sítios de alta e baixa reatividade com relação a ataques nucleofílicos ( $f^+$ ), eletrofílicos ( $f^-$ ) e radicalares ( $f^0$ ). A seguinte ordem decrescente de reatividade é adotada: vermelho, laranja, amarelo, verde e azul.

Como se pode notar, não há uma diferença apreciável entre os índices obtidos para as estruturas 01 e 02, as quais se diferenciam pela rotação de 180° da primeira unidade monomérica ao redor da ligação 2-5'.

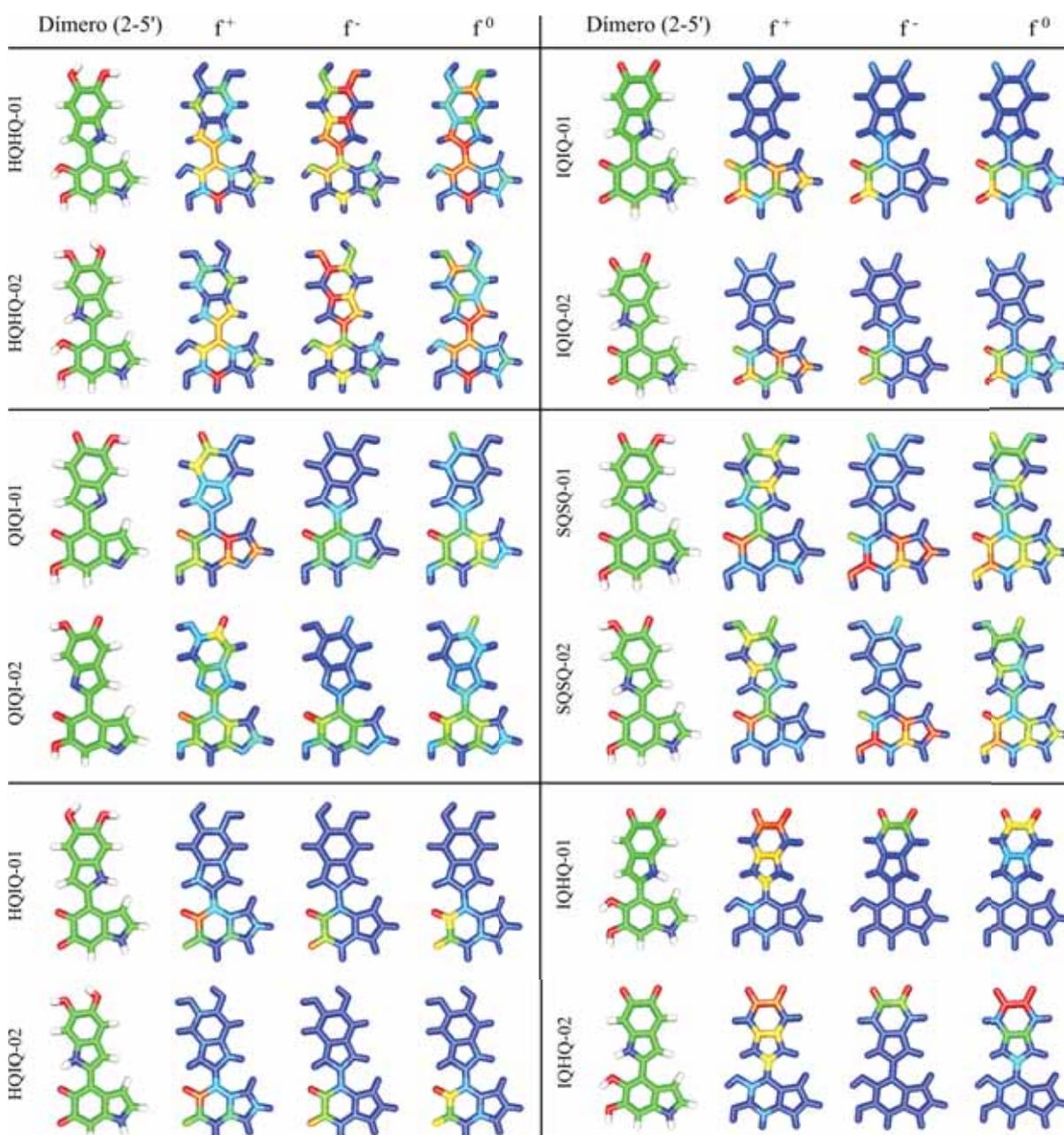


Figura 2.15: Índices de Fukui condensados aos átomos calculados para os dímeros 2-5'.

Consideremos primeiramente os resultados obtidos para os dímeros homo-estruturados HQHQ, IQIQ, QIQI e SQSQ. No dímero 2-5'/HQHQ nota-se que a adição da unidade HQ ao sítio 5' acaba por ativar o sítio 8' com relação a ataques nucleofílicos e radicalares. Não há grande reatividade com relação a ataques eletrofílicos, uma vez que os sítios mais reativos se encontram em regiões internas da molécula.

A maior reatividade observada no sítio 8 destas estruturas sugere que a interação de espécies presentes no meio reacional (possivelmente associadas a sítios ativos de enzimas) sobre o sítio 5 poderia ativar esta região, podendo levar à formação dos dímeros 5-8' e 8-8', observados em

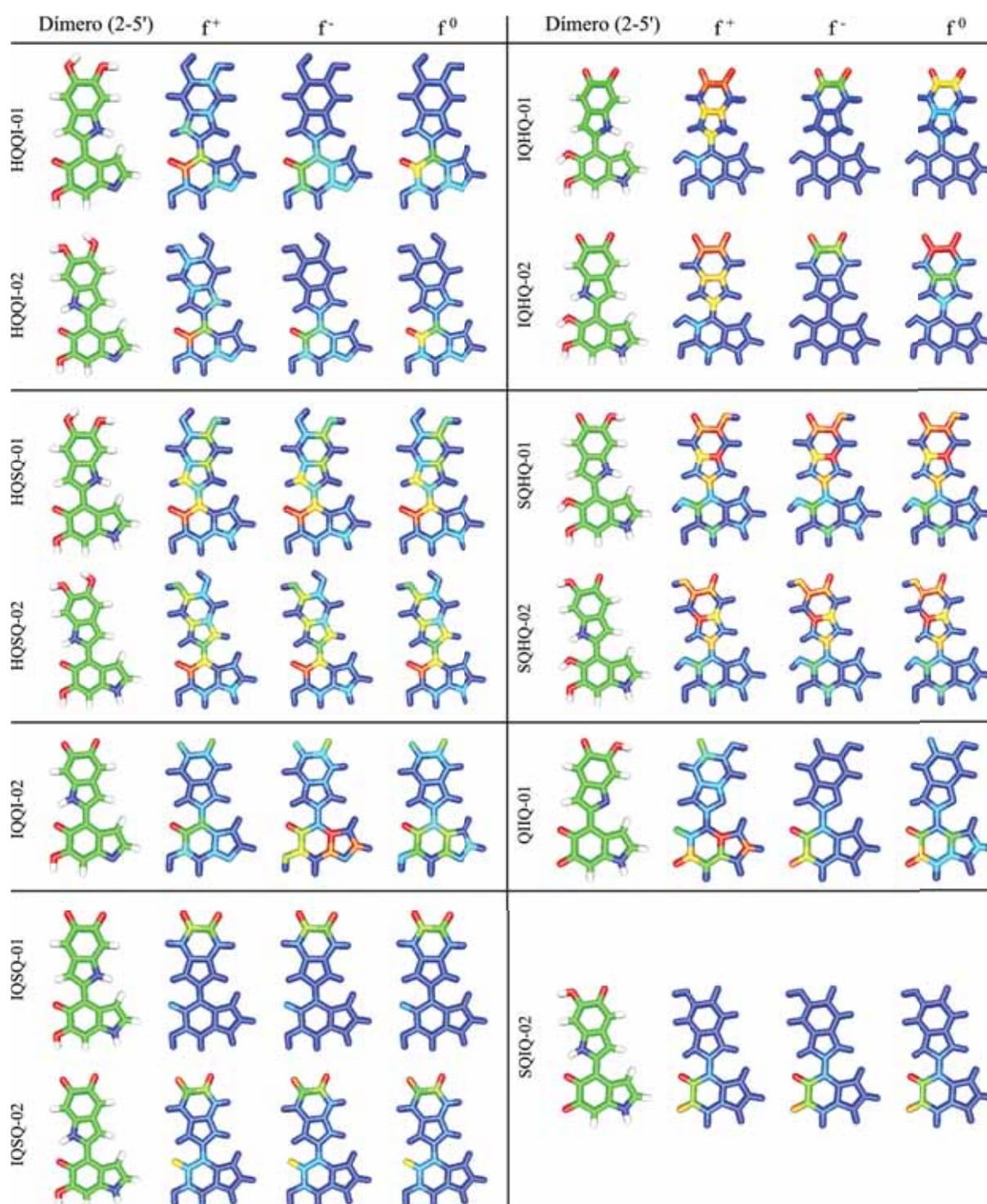


Figura 2.16: Índices de Fukui condensados aos átomos calculados para os dímeros 2-5' (continuação).

grande quantidade nas melaninas naturais. No entanto, maiores estudos são ainda necessários a fim de melhor avaliar este possível mecanismo.

Nos dímeros 2-5'/IQIQ e 2-5'/QIQI, nota-se que a inserção de uma segunda unidade às estruturas (IQ e QI) resultam em uma maior reatividade sobre o sítio 2' com relação a ataques nucleofílicos. Como se pode notar, a alta reatividade sobre os átomos de oxigênio desprotegidos dominam a resposta a ataques eletrofílicos e radicalares.

No caso do dímero 2-5'/SQSQ, um resultado diferenciado é obtido. Nestas estruturas a inserção de uma segunda unidade sobre o sítio 5' promove um aumento na reatividade do sítio 2' com relação a ataques eletrofílicos, o que, em conjunção com os resultados obtidos para os demais dímeros homo-estruturados, sugere a possível formação de tetrâmeros do tipo (2-5')-(8'-2'')-(5''-2''') ou (2-5')-(2'-2'')-(5''-2''') (baseados nos monômeros X-X'-X''-X''').

No que diz respeito aos dímeros hetero-estruturados, pouca variação é observada com relação aos resultados obtidos para os monômeros, principalmente em estruturas contendo hidroquinonas (HQ). Nestas estruturas, a reatividade é governada pelos oxigênios laterais “desprotegidos” e por regiões internas da molécula. Apenas a estrutura HQSQ apresenta certa reatividade sobre o sítio 3 da unidade HQ, o que poderia levar a formação de tetrâmeros (2-5')-(3'-2'')-(5''-2'''), bastante relatados na literatura.

Nos dímeros IQQI e QIIQ, novamente uma resposta diferenciada é observada sobre o sítio 2' da estrutura. No IQQI este sítio apresenta razoável reatividade com relação a agentes eletrofílicos, enquanto que no QIIQ uma maior afinidade com agentes nucleofílicos é observada. Tal característica pode também resultar na formação de tetrâmeros (2-5')-(2'-2'')-(5''-2'''), tanto através da interação entre estes dímeros, como destes com dímeros homo-estruturados.

Além do dímero 2-5', outra estrutura bastante discutida na literatura diz respeito à conexão 2-2'. Tal estrutura é considerada uma das estruturas diméricas mais estáveis, sendo apontada como um possível centro de nucleação na polimerização (ou oligomerização) de derivados de melanina em solução (AUTRETO, 2007).

As Figuras 2.17 e 2.18 ilustram os resultados obtidos do cálculo de IFCA para os dímeros 2-2', gerados a partir de diferentes formas redox das unidades DHI. De forma similar ao que foi apresentado para os dímeros 2-5', regiões em vermelho e azul nas estruturas delimitam respectivamente sítios de alta e baixa reatividade.

Nos dímeros 2-2'/HQHQ nota-se uma alta reatividade sobre os sítios 3 e 3' para reações nucleofílicas, eletrofílicas e radicalares, o que sugere que a formação destes dímeros pode facilitar a ativação destes sítios e a formação de estruturas diferenciadas. Por outro lado, a alta

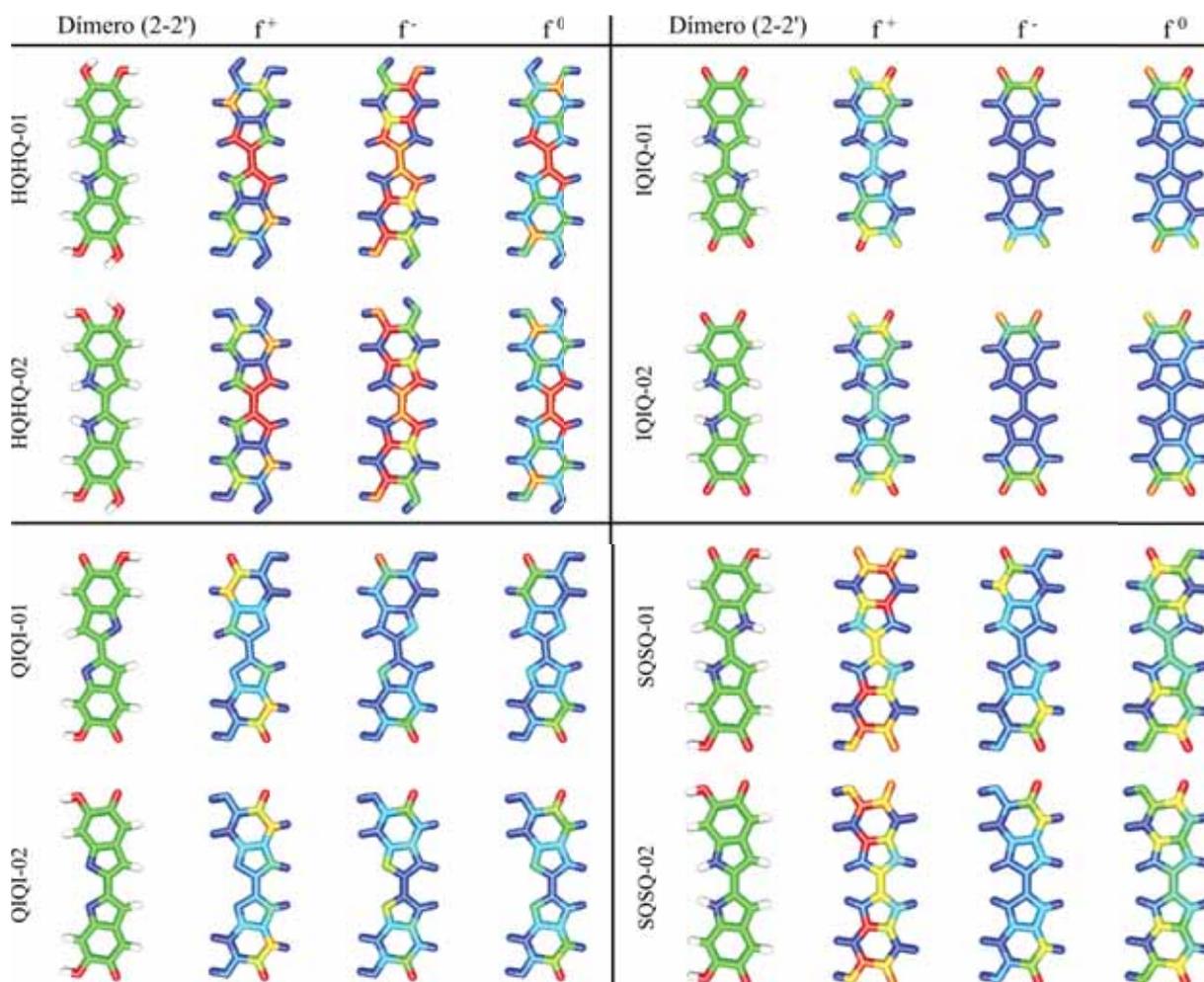


Figura 2.17: Índices de Fukui condensados aos átomos calculados para os dímeros homoestruturados 2-2'.

reatividade também observada sobre os sítios 2 e 2' pode sugerir que este tipo de dímero é bastante instável, uma vez que espécies reativas advindas do meio reacional poderiam atacar a região de ligação entre as unidades, clivando a estrutura. De fato, a utilização de cátions metálicos é necessária a fim de facilitar a formação deste tipo de dímero durante o processo de oxidação da L-DOPA. Tais centros metálicos serviriam como agentes quelantes dos oxigênios laterais (susceptíveis a ataques eletrofílicos) e poderiam assim interferir na densidade eletrônica sobre a ligação 2-2' nestes dímeros, tornando-nos mais estáveis e facilitando a sua observação no produto final.

Nos dímeros 2-2'/IQIQ e 2-2'/SQSQ observa-se que os sítios mais reativos se encontram ou sobre os oxigênios laterais, de forma similar às unidades monoméricas IQ e SQ, ou sobre regiões protegidas em regiões centrais das estruturas. Uma alta reatividade sobre o oxigênio “desprotegido” é também observada para o dímero 2-2'/QIQI, no entanto para este dímero

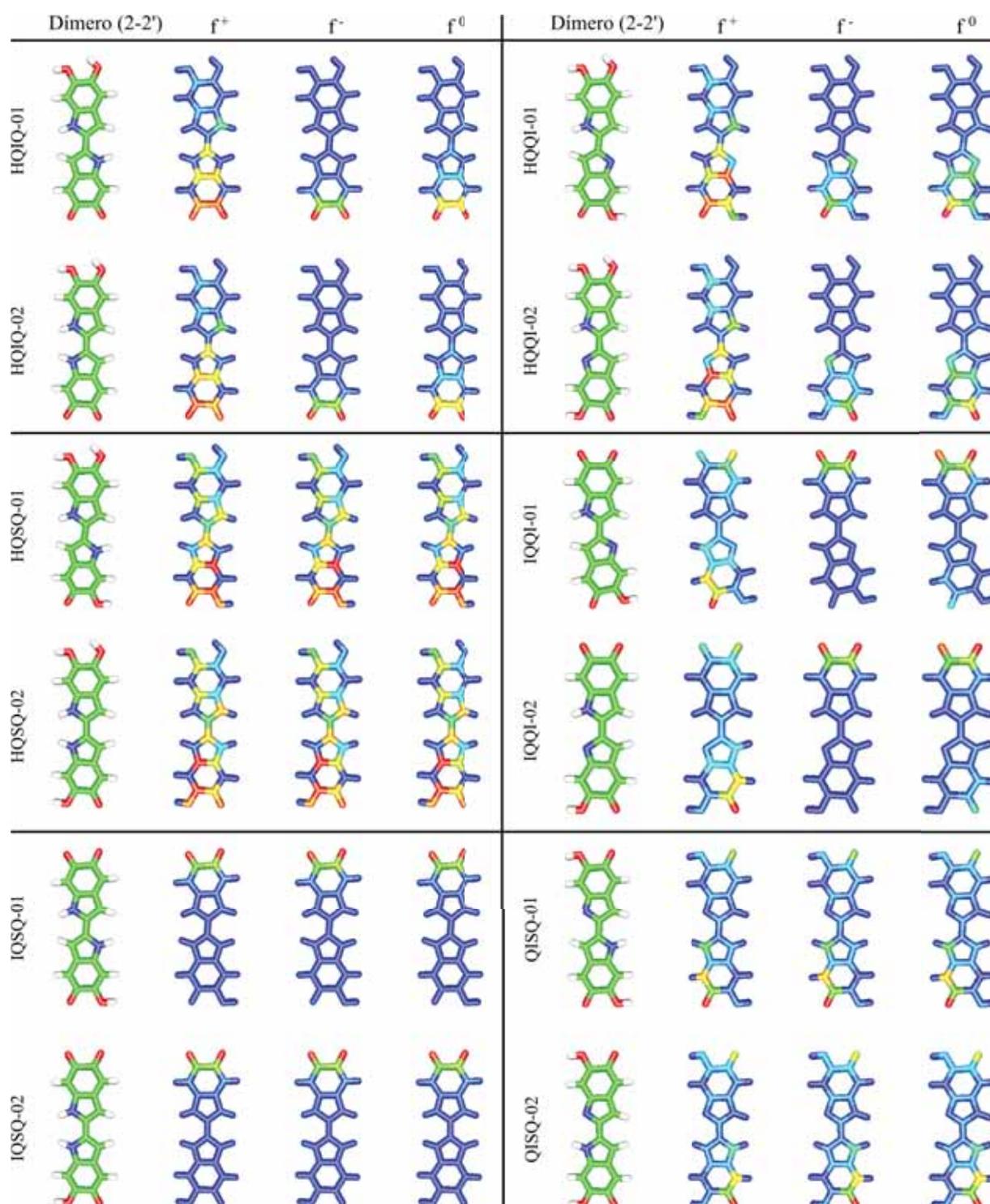


Figura 2.18: Índices de Fukui condensados aos átomos calculados para os dímeros hetero-estruturados 2-2'.

observa-se uma maior reatividade sobre os átomos 5 e 5' com relação a ataques nucleofílicos, definindo sítios interessantes para a polimerização (oligomerização).

Com relação aos dímeros hetero-estruturados 2-2', nota-se a mesma tendência observada para os dímeros 2-5'. Estruturas contendo hidroquinonas apresentam alta reatividade apenas sobre os oxigênios laterais, ou em regiões centrais estericamente protegidas. O mesmo resultado é observado nos dímeros 2-2'/IQSQ com uma maior localização sobre os oxigênios da unidade IQ. Uma exceção interessante é a estrutura 2-2'/HQSQ, que apresenta o átomo 3 da unidade HQ como um possível sítio reativo com relação a agentes nucleofílicos, eletrofílicos e radicalares. Outro resultado diferenciado é observado nos dímeros 2-2'/IQQI e 2-2'/QISQ, nos quais o sítio 5 apresenta certa reatividade com relação a agentes nucleofílicos para o IQQI, e ataques nucleofílicos, eletrofílicos e radicalares para o QISQ.

Como se pode notar, apesar dos diferentes índices de reatividade obtidos para cada dímero (e monômero), os resultados apontam quatro regiões principais de polimerização (ou oligomerização) de derivados de melanina: sítios 2, 3, 5 e 8. Tal resultado é de fato compatível com os dados da literatura, que sugerem estes como os principais sítios de polimerização. Os resultados aqui apresentados, no entanto, evidenciam uma maior relevância dos sítios 2 e 5 na reatividade dos compostos, sugerindo uma maior formação de dímeros 2-5' e 2-2' nos sistemas, os quais, de fato, têm sido apontados como os mais estáveis em estudos realizados por Autreto em diferentes solventes (AUTRETO, 2007).

Além disso, nossos resultados também sugerem uma alta reatividade dos oxigênios laterais não protegidos. A existência destes sítios poderia influenciar reações intermediárias ou facilitar a formação de peróxidos nas soluções, um tema ainda pouco discutido na literatura.

De forma geral, duas características devem ser ressaltadas do estudo de reatividade dos compostos: *i*) a diferença entre a disposição dos sítios mais reativos observada nas distintas formas redox, tanto nos monômeros como nos dímeros; e *ii*) a variação da posição dos sítios reativos induzida pela formação das estruturas maiores. Tais características sugerem que uma grande diversidade de estruturas podem de fato ser obtidas, tanto da reação dos diferentes dímeros entre si, como destes com unidades monoméricas (ou mesmo com unidades maiores), indicando uma alta heterogeneidade do composto final obtido.

### 2.2.3.2 Análise dos parâmetros de RPE

#### a) Unidades monoméricas

A fim de avaliar os valores de fator  $g$  das estruturas apresentadas na Figura 2.9, os funcionais híbridos B3LYP e PBE0 foram empregados, em conjunção com a base estendida 6-31G\*\* numa abordagem DFT. As Figuras 2.19 e 2.20 apresentam a distribuição do fator  $g$  das espécies radicalares, aniônicas e catiônicas obtidas respectivamente numa abordagem B3LYP/6-31G\*\* e PBE0/6-31G\*\*. Em todos os gráficos o valor do fator de Boltzmann, obtido da comparação da diferença da energia total de cada estrutura com relação ao confôrmero mais estável (Equação (2.10)), é apresentado no eixo das ordenadas. Tal parâmetro permite mensurar a probabilidade de cada confôrmero ser observado experimentalmente e assim determinar o valor médio esperado do fator  $g$  de cada unidade monomérica (linhas tracejadas apresentadas nos gráficos). A Tabela 2.4 apresenta os valores médios do fator  $g$  obtidos através da Equação (2.11) para cada estrutura.

Tabela 2.4: Valor médio do fator  $g$  de estruturas monoméricas de melanina, obtidas através dos métodos DFT/B3LYP/6-31G\*\* e DFT/PBE0/6-31G\*\*.

<b>Estrutura</b>	<b>Espécie</b>	<b>B3LYP</b>	<b>PBE0</b>
HQ01	ânion	2,00255	2,00257
	cátion	2,00314	2,00314
HQ02	ânion	2,00328	2,00332
	cátion	2,00353	2,00352
IQ01	ânion	2,00567	2,00571
	cátion	2,00544	2,00550
IQ02	ânion	2,00563	2,00571
	cátion	2,00554	2,00553
QI01	ânion	2,00451	2,00454
	cátion	2,00328	2,00336
QI02	ânion	2,00461	2,00466
	cátion	2,00336	2,00338
Ndef01	radical	2,00272	2,00273
Ndef02	radical	2,00317	2,00318
SQ01a	radical	2,00550	2,00558
SQ01b	radical	2,00519	2,00523
SQ02a	radical	2,00573	2,00581
SQ02b	radical	2,00564	2,00574

Como se pode observar, resultados bastante similares são obtidos para ambas as abordagens. De modo geral, nota-se uma ampla variação do valor do fator  $g$  das unidades monoméricas, no entanto, dois grupos principais podem ser definidos:

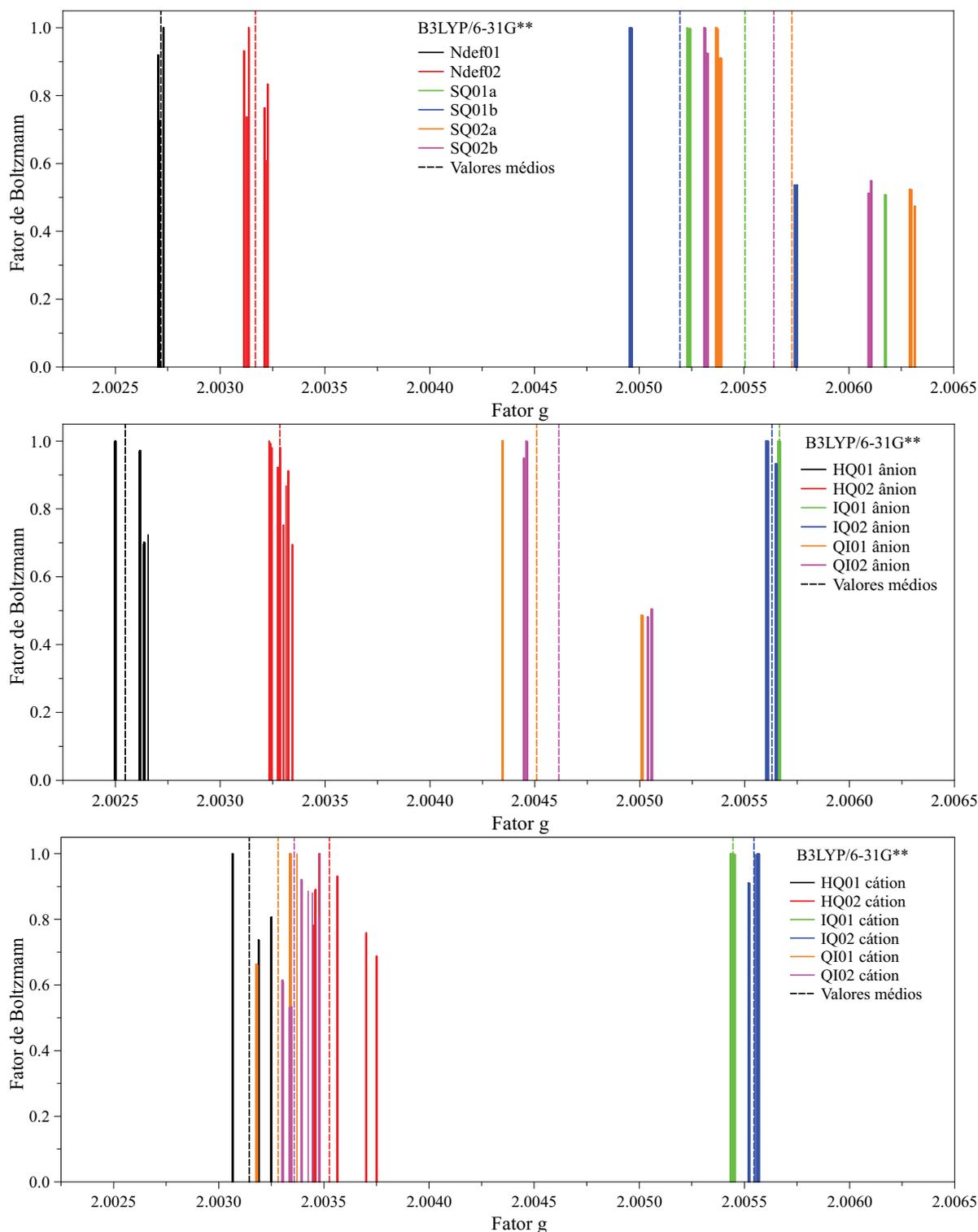


Figura 2.19: Distribuição do fator  $g$  de estruturas monoméricas de melanina: *i*) radiculares, *ii*) carregadas negativamente e *iii*) carregadas positivamente, obtidas numa abordagem DFT/B3LYP/6-31G\*\*. As linhas tracejadas indicam os valores médios do fator  $g$  de cada estrutura, obtidos através da Equação (2.11).

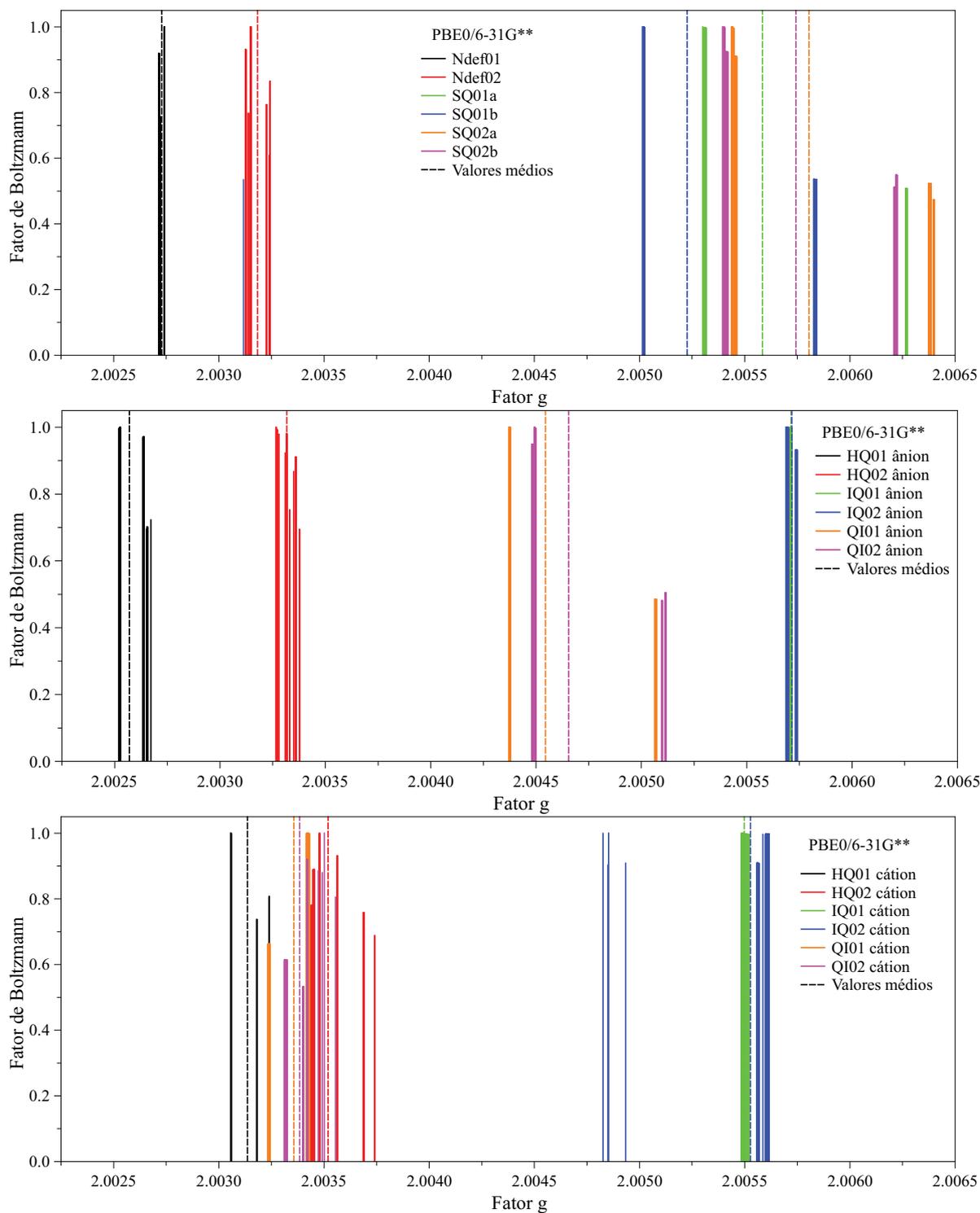


Figura 2.20: Distribuição do fator  $g$  de estruturas monoméricas de melanina: *i*) radiculares, *ii*) carregadas negativamente e *iii*) carregadas positivamente, obtidas numa abordagem DFT/PBE0/6-31G\*\*. As linhas tracejadas indicam os valores médios do fator  $g$  de cada estrutura, obtidos através da Equação (2.11).

- $g < 2,0040$ :
  - radicais: Ndef01 e Ndef02;
  - ânions: HQ01 e HQ02;
  - cátions: HQ01, HQ02, QI01 e QI02;
- $g > 2,0040$ :
  - radicais: SQ01a, SQ01b, SQ02a e SQ02b;
  - ânions: IQ01, IQ02, QI01 e QI02;
  - cátions: IQ01 e IQ02;

Em particular as estruturas QI01 (ânion) e QI02 (ânion) apresentam valores intermediários do fator  $g$  ( $\sim 2,0045$ ) com relação às demais estruturas.

Os resultados acima descritos efetivamente confirmam a presença de dois grupos com fatores  $g$  distintos, compatíveis com CCRs e SFRs propostos na referência (MOSTERT et al., 2013). Segundo este trabalho, CCRs caracterizam-se por fatores  $g$  ao redor de 2,003, típicos de spins centrados sobre átomos de carbono da estrutura básica, enquanto que SFRs apresentam fator  $g$  entre 2,0045 e 2,0050, sendo associados às semiquinonas oriundas do processo de comproporcionamento. Além das Figuras 2.19 e 2.20 confirmarem a existência destes grupos, elas também indicam que estruturas distintas com fatores  $g$  similares são possíveis.

Os valores de fator  $g$  obtidos para as espécies SQ no estudo aqui apresentado são de fato compatíveis com os de SFRs. No entanto, estruturas do tipo IQ-ânion, IQ-cátion e QI-ânion também apresentam valores próximos a 2,005, podendo ser também associadas a estes centros paramagnéticos. Por outro lado, espécies HQ carregadas, tanto negativamente, quanto positivamente, bem como espécies Ndef e QI-cátions, apresentam fatores  $g$  compatíveis com os sinais de CCRs.

É sabido que derivados de melanina geralmente apresentam maior facilidade em receber elétrons do meio ao seu redor do que perder elétrons (AUTRETO, 2007), no entanto ainda não há estudos quantitativos conclusivos acerca das propriedades redox destes materiais (MEREDITH; SARNA, 2006). A Figura 2.21 ilustra os índices de afinidade eletrônica (AE) e potencial de ionização (PI) dos monômeros considerados, obtidos a partir da diferença de energia dos compostos carregados e neutros.

Como se pode notar, os compostos considerados apresentam uma maior facilidade em receber elétrons do que ceder, uma vez que os valores obtidos de PI são superiores (em módulo)

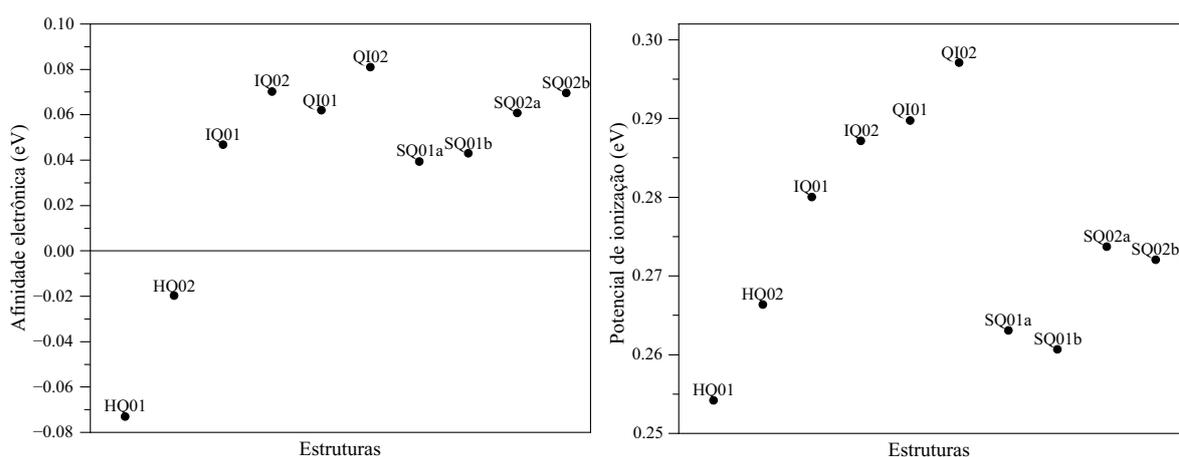


Figura 2.21: Afinidade eletrônica e potencial de ionização das estruturas monoméricas da melanina.

aos valores de EA. Em especial, a redução mostra-se um fator estabilizante nos compostos não-hidrogenados. Tal resultado sugere que estruturas negativamente carregadas são mais prováveis nestes compostos, de modo que espécies aniônicas devem ser responsáveis pelo sinal de RPE.

Estas conclusões, no entanto, precisam ser consideradas com certa restrição, uma vez que estruturas polimerizadas supostamente devem apresentar EA e PI diferentes das unidades monoméricas puras (MEREDITH; SARNA, 2006). Além disso, espécies catiônicas também devem ser esperadas da protonação das espécies IQ, QI e SQ (por exemplo, pela adição de espécies  $H^+$  aos oxigênios desprotegidos destas estruturas).

Dados os valores de PI, e considerando que a protonação não deve ocorrer em soluções básicas, é muito pouco provável que estruturas IQ-cátion sejam responsáveis pelo sinal de SFRs. Neste sentido, os centros paramagnéticos observados em altos valores de pH devem estar associados principalmente às espécies IQ-ânion, QI-ânion e SQ.

No caso das CCRs, a presença de íons  $H^+$  no sistema poderia ser responsável tanto pela estabilização de espécies carregadas negativamente nas soluções (sugerindo a relevância de estruturas HQ-ânion), como poderia estar associada à protonação de unidades localizadas na interface do material com o solvente, levando à formação de espécies protonadas (HQ-cátion e Ndef) e à redução do sinal relativo às SFRs. Neste sentido, dada a presença de oxigênios desprotegidos nas unidades QI, o processo de protonação não permite compreender a formação de estruturas QI-cátion de modo que estas não devem ser responsáveis pelo sinal.

A hipótese de protonação de unidades presentes na interface do material com o solvente mostra-se, no entanto, menos provável, uma vez que não é observado o aumento da densidade de spins com a redução do pH das amostras. De fato, a concentração de spins é aproximada-

mente constante para valores de pH inferiores a 7 (Figura 2.7), o que sugere que o aumento da concentração de íons  $H^+$  nas soluções não induz a formação de novos centros CCRs. Aparentemente o que ocorre durante a redução do pH das amostras é apenas a estabilização de espécies paramagnéticas CCRs, já presentes no sistema, em conjunção com o consumo de espécies SFRs que inicialmente dominavam o sinal nas soluções básicas. Neste sentido os resultados sugerem que as espécies responsáveis pelo sinal de CCRs devem estar associadas a unidades aniônicas HQ ou ainda a espécies Ndef, possivelmente advindas do processo de ciclização incompleta da L-DOPA durante o processo de síntese. Além disso, tais centros devem estar localizados em regiões internas da estrutura da melanina, e desta forma protegidos com relação a espécies advindas da solução, como grupos  $OH^-$  e prótons  $H^+$ .

A fim de melhor avaliar as características espectroscópicas esperadas de cada estrutura, as constantes de acoplamento hiperfino, com relação a cada núcleo magnético, foram calculadas. As Tabelas 2.5 e 2.6 apresentam os valores médios das constantes hiperfinas isotrópicas  $A_{iso}$  obtidas numa abordagem DFT/B3LYP/EPRII. A Figura 2.22 apresenta a numeração adotada para os átomos de hidrogênio e nitrogênio para as unidades DHI e DHICA. Resultados similares aos apresentados foram também obtidos empregando-se DFT/PBE0/EPRII e não serão apresentados por simplicidade.

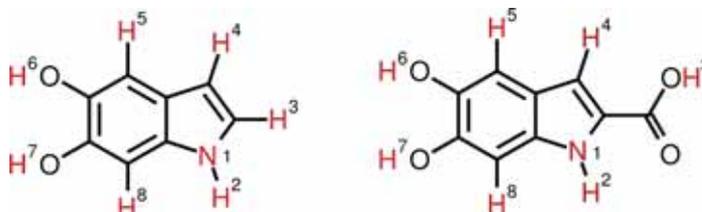


Figura 2.22: Numeração adotada para os átomos nos quais uma interação hiperfina apreciável é esperada nas estruturas DHI e DHICA.

Como se pode notar, em geral, monômeros DHICA (Tabela 2.6) apresentam interações hiperfinas menos intensas que os monômeros DHI (Tabela 2.5), o que sugere uma maior deslocalização de spin sobre estes compostos. De fato, uma distribuição mais estendida do spin sobre a estrutura do composto leva a um menor acoplamento deste com um determinado núcleo vizinho, o que resulta geralmente em menores valores de  $A$ . Tal efeito é provavelmente induzido pela retirada de elétrons do anel pirrólico promovida pelo grupo carboxílico nas unidades DHICA.

Considerando-se que a presença de grupos  $OH^-$  induzem a formação de semiquinonas através do processo de comproporcionamento (Equação (2.9)), espera-se que o espectro de RPE de suspensões aquosas passe a ser dominado por características das SFRs com o aumento do pH.

Tabela 2.5: Valores médios das constantes de acoplamento hiperfino dos átomos de hidrogênio e nitrogênio das estruturas monoméricas DHI, obtidos através da abordagem DFT/B3LYP/EPRII.

Número do Átomo	$A_{iso}$ (mT)								
	HQ01		IQ01		QI01		Ndef01	SQ01a	SQ01b
	Ânion	Cátion	Ânion	Cátion	Ânion	Cátion			
1	0,01871	0,12214	0,12363	0,38951	0,06417	0,29354	0,31601	0,01852	0,07327
2a	0,05350	0,07755	0,03133	0,60654	-	-	2,45477	0,11043	0,02848
2b	-	-	-	-	-	-	2,62250	-	-
3	0,56365	0,72931	0,42725	0,07961	0,33593	0,04182	0,26457	0,07404	0,62380
4	0,02764	0,13337	0,05369	0,70826	0,05209	1,18238	0,72849	0,09194	0,14247
5	0,35327	0,07182	0,34103	1,04415	0,32931	0,36358	0,31612	0,61657	0,21646
6	0,40011	0,21992	-	-	-	-	0,00255	-	-
7	1,64446	0,34233	-	-	0,08295	0,26253	0,06330	0,13242	0,13831
8	0,25596	0,08603	0,16594	0,67480	0,05107	0,27407	0,16853	0,19262	0,54397
Média	0,41466	0,22281	0,19048	0,58381	0,15259	0,40299	0,77076	0,17665	0,25239

Tabela 2.6: Valores médios das constantes de acoplamento hiperfino dos átomos de hidrogênio e nitrogênio das estruturas monoméricas DHICA, obtidos através da abordagem DFT/B3LYP/EPRII.

Número do Átomo	$A_{iso}$ (mT)								
	HQ02		IQ02		QI02		Ndef02	SQ02a	SQ02b
	Ânion	Cátion	Ânion	Cátion	Ânion	Cátion			
1	0,08640	0,09449	0,10113	0,41694	0,08036	0,29147	0,16159	0,01660	0,02365
2a	0,18021	0,16250	0,04400	0,64703	-	-	1,51042	0,09434	0,07726
2b	-	-	-	-	-	-	1,51109	-	-
3	0,09147	0,02385	0,04093	0,00985	0,01539	0,02637	0,07541	0,00487	0,04041
4	0,51930	0,06246	0,15355	0,64112	0,31262	1,13452	1,07214	0,19804	0,22608
5	0,47077	0,08043	0,56199	0,95898	0,57388	0,32823	0,35080	0,75524	0,22259
6	0,00875	0,34096	-	-	-	-	0,00596	-	-
7	0,33273	0,26854	-	-	0,04312	0,27565	0,07139	0,10552	0,12756
8	0,17190	0,06485	0,08873	0,79908	0,02114	0,29162	0,14970	0,17611	0,63921
Média	0,23269	0,13726	0,16505	0,57883	0,17442	0,39131	0,54539	0,19296	0,19382

Conforme ilustrado na Figura 2.7, tal transição é acompanhada pela redução das interações hiperfinas médias, de modo que, numa primeira aproximação, CCRs e SFRs poderiam ser respectivamente associados a altos e baixos valores de  $A_{iso}$ .

Neste sentido, os altos valores das constantes hiperfinas médias obtidas para o composto IQ-cátion sugerem que o mesmo não está associado às SFRs, em oposição ao que os fatores

$g$  sugeriam inicialmente (Tabela 2.4). Por outro lado, os valores relativamente baixos de  $A_{iso}$  obtidos para as estruturas SQ, QI-ânion e IQ-ânion reforçam a hipótese de que as mesmas podem estar associadas ao sinal SFRs.

Os valores relativamente altos das constantes hiperfinas obtidas para as espécies HQ-ânion e Ndef (com relação às SQs) reforçam a possibilidade destas estarem associadas a CCRs. Em especial, nestas estruturas nota-se que as interações hiperfinas mais significativas devem-se a átomos que não se encontram sobre sítios comuns de polimerização da melanina, de modo que as mesmas devem ser efetivamente observadas em estruturas maiores (dímeros, trímeros, etc). A mesma tendência é observada nos derivados DHICA, com uma maior dispersão dos valores das constantes hiperfinas mais intensas.

É importante também notar que as constantes hiperfinas médias obtidas para espécies catiônicas de HQs são, em geral, inferiores às das SQs, reforçando que espécies  $HQ^+$  dificilmente estarão associadas ao sinal de CCRs.

Em suma, as análises acima apresentadas indicam que SFRs podem estar associados às espécies SQ, IQ-ânion e QI-ânion, enquanto que CCRs são mais compatíveis com as espécies HQ-ânion e Ndef. No entanto, estudos adicionais são ainda necessários a fim de melhor compreender a presença de espécies carregadas, uma vez que estas pressupõem a existência de contra-íons ou sub-produtos carregados positivamente no sistema; bem como avaliar outras estruturas relacionadas a defeitos, similares ao Ndef.

## **b) Dímeros**

A fim de melhor avaliar se as tendências observadas nos cálculos realizados para os monômeros se mantinham em estruturas maiores, optou-se por se avaliar os valores de fator  $g$  de dois dímeros comumente relatados na literatura, 2-2' e 2-5'. Estudos de índices de reatividade também apontaram estas estruturas como os mais prováveis de serem observadas.

De forma análoga ao que foi realizado no estudo dos índices de reatividade, duas conformações distintas foram avaliadas, as quais são identificadas pelos números 01 e 02. Tais conformações diferem-se pela disposição relativa das duas unidades monoméricas que compõem o dímero, conforme melhor descrito na Seção 2.2.3.b. A fim de avaliar unidades diméricas carregadas, as estruturas foram reotimizadas no vácuo, a partir das estruturas neutras otimizadas, numa abordagem UKS/B3LYP/6-31G. Os valores de fator  $g$  foram então obtidos numa abordagem UKS/B3LYP/6-31G\*\* e UKS/PBE0/6-31G\*\*.

As Tabelas 2.8 e 2.7 apresentam, respectivamente, os resultados obtidos para os dímeros

2-5' e 2-2' nas conformações 01 e 02, empregando-se diferentes funcionais.

Tabela 2.7: Valores de fator  $g$  obtidos para diferentes estruturas dos dímeros 2-5' através de abordagens ROKS/B3LYP/6-31G\*\* e ROKS/PBE0/6-31G\*\*.

Dímeros 2-5'	Espécies	Estrutura 01		Estrutura 02	
		B3LYP	PBE0	B3LYP	PBE0
HQHQ	Ânion	2,00274	2,00275	2,00274	2,00276
	Cátion	2,00297	2,00296	2,00296	2,00295
IQIQ	Ânion	2,00545	2,00557	2,00532	2,00539
	Cátion	2,00511	2,00511	2,00527	2,00526
QIQI	Ânion	2,00479	2,00496	2,00454	2,00470
	Cátion	2,00293	2,00291	2,00293	2,00289
SQSQ	Ânion	2,00572	2,00572	2,00620	2,00620
	Cátion	2,00555	2,00562	2,00570	2,00598
HQIQ	Ânion	2,00532	2,00537	2,00537	2,00542
	Cátion	2,00381	2,00388	2,00370	2,00380
IQHQ	Ânion	2,00547	2,00557	2,00529	2,00539
	Cátion	2,00489	2,00487	-	-
HQQI	Ânion	2,00457	2,00463	2,00426	2,00430
	Cátion	2,00329	2,00329	2,00347	2,00344
QIHQ	Ânion	2,00509	2,00516	2,00500	2,00507
	Cátion	2,00323	2,00330	2,00342	2,00351
IQQI	Ânion	2,00483	2,00496	2,00447	2,00455
	Cátion	2,00458	2,00448	2,00507	2,00503
QIIQ	Ânion	2,00537	2,00553	2,00496	2,00509
	Cátion	2,00361	2,00377	2,00368	2,00383
HQSQ	Radical	2,00488	2,00497	2,00461	2,00468
SQHQ	Radical	2,00625	2,00636	2,00618	2,00629
IQSQ	Radical	2,00529	2,00540	2,00516	2,00523
SQIQ	Radical	-	-	2,00647	2,00672
QISQ	Radical	2,00496	2,00517	2,00515	2,00539
SQQI	Radical	2,00633	2,00646	2,00620	2,00637

O cálculo de fator  $g$  não foi realizado para as estruturas 2-5'/IQHQ-02, 2-5'/SQIQ-01 e 2-2'/IQQI-02, uma vez que não foi possível a obtenção de estruturas estáveis para estas conformações. No entanto, como se pode perceber da análise dos demais dímeros, uma boa estimativa dos parâmetros esperados para estas estruturas pode ser obtida através de seus confôrmers. De fato, resultados bastante similares são obtidos para as conformações 01 e 02 em todos os dímeros e em ambas as abordagens.

A fim de melhor avaliar a influência do aumento da estrutura nos parâmetros de RPE, consi-

Tabela 2.8: Valores de fator  $g$  obtidos para diferentes estruturas dos dímeros 2-2' através de abordagens ROKS/B3LYP/6-31G\*\* e ROKS/PBE0/6-31G\*\*.

Dímeros 2-2'	Espécie	Estrutura 01		Estrutura 02	
		B3LYP	PBE0	B3LYP	PBE0
HQQH	Ânion	2,00276	2,00278	2,00275	2,00277
	Cátion	2,00304	2,00303	2,00296	2,00294
IQIQ	Ânion	2,00593	2,00610	2,00608	2,00625
	Cátion	2,00571	2,00531	2,00532	2,00507
QIQI	Ânion	2,00469	2,00484	2,00467	2,00481
	Cátion	2,00290	2,00287	2,00294	2,00288
SQSQ	Ânion	2,00556	2,00558	2,00562	2,00563
	Cátion	2,00831	2,00885	2,00852	2,00904
HQIQ	Ânion	2,00551	2,00560	2,00555	2,00565
	Cátion	2,00484	2,00472	2,00476	2,00465
HQQI	Ânion	2,00514	2,00522	2,00525	2,00534
	Cátion	2,00350	2,00355	2,00352	2,00357
IQQI	Ânion	2,00551	2,00566	2,00545	2,00554
	Cátion	2,00461	2,00443	-	-
HQSQ	Radical	2,00633	2,00645	2,00641	2,00653
IQSQ	Radical	2,00656	2,00668	2,00660	2,00672
QISQ	Radical	2,00739	2,00755	2,00768	2,00777

deremos primeiramente os dímeros homo-estruturados HQHQ, IQIQ, QIQI e SQSQ. Em todas estas estruturas são observados, essencialmente, os mesmos valores de fator  $g$  obtidos para as unidades monoméricas de ambos os dímeros (2-2' e 2-5'). Certa variação é observada nas estruturas SQSQ-cátion, no entanto um resultado diferenciado já era esperado para este dímero, uma vez que sua estrutura é composta de duas espécies inicialmente radicalares.

Com relação aos dímeros hetero-estruturados, conforme se pode observar nas Tabelas 2.7 e 2.8, a sequência que determina a influência das unidades monoméricas no fator  $g$  do dímero é a seguinte:  $HQ < QI < IQ$ . Um comportamento anômalo é observado para unidades SQ, dímeros baseados nestas unidades apresentam, em média, fatores  $g$  superiores aos obtidos da análise dos monômeros.

Nota-se que o fator  $g$  de estruturas aniônicas é dominado pelas espécies que apresentam oxigênios laterais não protegidos, tanto nos dímeros 2-2', como nos 2-5'. No caso de estruturas catiônicas, observa-se uma maior influência das unidades HQ e QI, de modo que valores intermediários de fator  $g$  são obtidos para as estruturas HQIQ (IQHQ), HQQI (QIHQ) e IQQI (QIIQ). Pode-se também notar que, nos dímeros 2-5', a unidade monomérica conectada através

do sítio 2 (unidade na posição vertical da Figura 2.14) tem uma maior influência nos valores obtidos, do que unidades conectadas através do sítio 5' (unidade na posição horizontal da Figura 2.14).

Em ambos os dímeros observa-se que a presença de unidades SQ acaba por produzir espécies com alto valor de fator  $g$  ( $> 2.006$ ), sugerindo uma maior localização do centro paramagnético nestas estruturas do que a prevista no estudo dos monômeros.

De modo geral, os resultados obtidos para os dímeros reforçam a hipótese de que os parâmetros advindos do estudo dos monômeros podem ser estendidos a estruturas maiores. Os dados também indicam que o sinal de RPE deve ser de fato dominado por espécies SFRs presentes nos sistemas, uma vez que sinais advindos de estruturas aniônicas IQ, QI e SQ influenciam de forma mais significativa no fator  $g$  das estruturas resultantes. Os altos valores observados em estruturas contendo unidades SQ, sugerem que tal espécie pode não ser responsável pelo sinal observado em 2,005 referentes às SFRs; neste sentido estruturas QI-ânion e IQ-ânion apresentam valores também compatíveis com os observados experimentalmente e que não são significativamente alterados após a formação dos dímeros.

## 2.2.4 Conclusões relativas ao tema

Características estruturais e espectroscópicas (RPE) de monômeros de melanina foram avaliadas através de cálculos de estrutura eletrônica, numa abordagem DFT.

Através da análise dos índices de reatividade e maciez local pôde-se sugerir quais os sítios mais susceptíveis a reações nucleofílicas, eletrofílicas e radicalares, permitindo assim melhor compreender características associadas à formação de estruturas diméricas durante o processo de síntese. Diferentes estruturas diméricas foram então propostas e discutidas.

Os índices obtidos também reforçam o mecanismo recentemente proposto por nosso grupo com relação à síntese de melaninas em DMSO, indicando a possibilidade de incorporação de grupos sulfonados protetores nos oxigênios laterais da estrutura monomérica de D-melaninas.

O estudo de reatividade de dímeros aponta os sítios 2, 3, 5 e 8 como prováveis sítios de oligomerização de derivados de melanina. Em adição, nota-se uma alteração significativa na posição dos sítios de maior reatividade do sistema, em comparação com os resultados obtidos para os monômeros, o que sugere a formação de oligômeros bastante heterogêneos durante a síntese.

Propriedades espectroscópicas, como fator  $g$  e constantes hiperfinas, foram calculadas para

diferentes unidades monoméricas, considerando-se estruturas aniônicas, catiônicas e radicalares. Um número razoável de estruturas iniciais foi considerado nas otimizações e uma ampla dispersão dos parâmetros foi observada. Os resultados obtidos confirmam a presença de, pelo menos, dois grupos com distintos valores de fator  $g$ , identificados na literatura como radicais centrados sobre átomos de carbono (CCRs) e radicais livres de semiquinonas (SFRs). CCRs puderam ser associados às estruturas HQ-ânion e Ndef e SFRs mostraram-se compatíveis com as estruturas SQ, IQ-ânion e QI-ânion.

Estudos de fator  $g$  de estruturas diméricas sugerem que o espectro de RPE de estruturas estendidas pode ser compreendido em função dos parâmetros calculados para os monômeros. Nota-se que o espectro de estruturas maiores é dominado por espécies que apresentam oxigênios laterais não protegidos, sendo observada a seguinte ordem de relevância: HQ < IQ < QI. Dímeros baseados em espécies SQ apresentaram fatores  $g$  bastante elevados, sugerindo que tal espécie não esteja diretamente relacionada com o espectro de SFRs.

Em suma, os resultados obtidos do estudo de IFCA's permitem melhor avaliar características relacionadas à reatividade das unidades básicas de melanina e assim propor possíveis reações ocorrendo no processo de síntese. Por outro lado, resultados obtidos do cálculo de parâmetros de RPE proporcionam novas e importantes informações com relação à natureza dos centros paramagnéticos observados nestes materiais.

## 2.3 Análise de parâmetros do Hamiltoniano de spin dos compostos FIrpic e Irppy<sub>3</sub>

### 2.3.1 Introdução

Complexos de irídio são materiais de alta eficiência fotoluminescente, amplamente utilizados como dopantes em camadas ativas de diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs) (SEO; KIM; HA, 2009; ENDO et al., 2008; RAUSCH; THOMPSON; YERSIN, 2009a, 2009b), sensores de oxigênio (DJUROVICH et al., 2007; AMAO, 2003; AMAO; ISHIKAWA; OKURA, 2001; RUGGI; LEEUWEN; VELDERS, 2011) e em aplicações catalíticas (JU et al., 2012). O forte acoplamento spin-órbita, induzido pela presença do centro metálico nestes complexos, frequentemente resulta em propriedades opto-eletrônicas bastante peculiares, como o decaimento radiativo de estados tripleto e eficiências quânticas próximas à 100%.

De modo geral estes complexos apresentam uma coordenação octaédrica, tendo como centro metálico um átomo de irídio tri-cátion (Ir(III)) com configuração  $5d^6$ . Dada a disposição dos ligantes ao redor do metal, os níveis ( $d_{z^2} - d_{x^2-y^2}$ ) e ( $d_{xy} - d_{xz} - d_{yz}$ ) acabam por apresentar uma diferença de energia  $\Delta E_{LF}$  entre si (Figura 2.23a), o que confere uma baixa polarização de spin para estes sistemas no estado fundamental. Além disso, devido à diferença de energia relativamente alta entre os orbitais centrados sobre o metal, a disposição dos níveis relativos aos ligantes (com energia intermediária) possui grande influência na foto-excitação dos complexos (FLAMIGNI et al., 2007).

As Figuras 2.23b e 2.23c ilustram as possíveis transições ópticas relevantes para estes compostos. A foto-excitação frequentemente envolve transições singleto, centradas sobre o metal (*metal-centered* - MC), sobre os ligantes (*ligand-centered* - LC), ou ainda, transferências de carga do centro metálico para os ligantes (*metal-to-ligand charge transfer* - MLCT). Por outro lado, o decaimento geralmente envolve transições de estados tripleto induzidas pelo forte acoplamento spin-órbita, sendo elas radiativas:  $^3MLCT/{}^3LC$  ou não radiativas:  $^3MC$ .

No que tange à produção de dispositivos, complexos metálicos baseados em átomos de irídio são comumente dispersos em matrizes poliméricas. Tais dispersões, além de conferirem estabilidade mecânica, por exemplo, na confecção de sensores de oxigênio (DEROSA; CRUTCHLEY, 2002; AMAO, 2003), servem como um parâmetro de ajuste para o aumento da eficiência de decaimento de éxcitons em OLEDs (ROTHER; KING; MONKMAN, 2006b; RAUSCH; THOMPSON; YERSIN, 2009b). Em particular, a possibilidade de dispersão destes compostos em matrizes poliméricas de baixo acoplamento spin-órbita tem também atraído grande atenção, principalmente devido a alterações significativas induzidas pela aplicação de

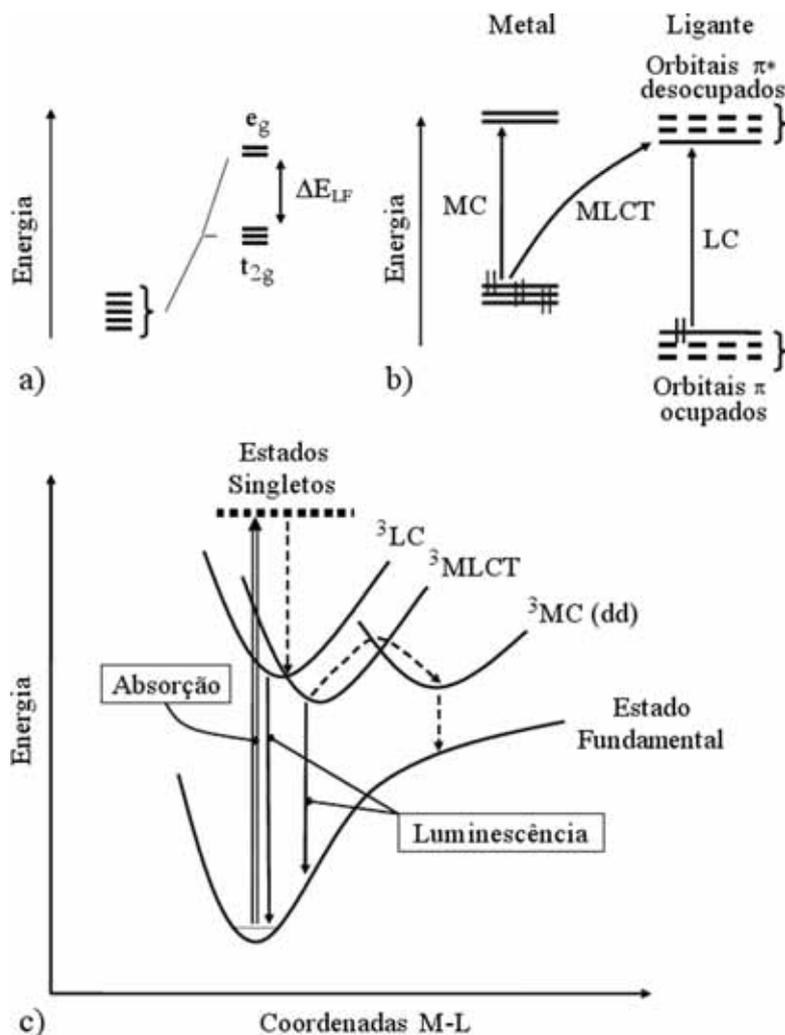


Figura 2.23: a) Representação esquemática da disposição energética de orbitais  $d$  em um campo octaédrico; b) Representação de transições MC, MLCT e LC; c) Transições eletrônicas envolvendo estados excitados (adaptada de (FLAMIGNI et al., 2007)).

campos magnéticos externos nas propriedades opto-eletrônicas destes. Tais mudanças são denominadas genericamente como efeitos de campo magnético (ECM), sendo associadas a alterações da razão singlete/triplete de estados excitados dos compostos (HU; YAN; SHAO, 2009; YAN et al., 2012).

Apesar destas interessantes e promissoras aplicações tecnológicas, a utilização de complexos metálicos em dispositivos ainda é limitada por problemas de estabilidade. De fato, distintos mecanismos de degradação vêm sendo propostos para estes materiais, no entanto os processos envolvidos não são ainda bem compreendidos.

Recentemente a existência de rotas intrínsecas de degradação de complexos de irídio foram associadas à dissociação química destes compostos durante a operação de dispositivos. Com

base em experimentos de espectrometria de massa, Moraes *et al.* e Sivasubramaniam *et al.* propuseram que a descomplexação de ligantes seria responsável pela geração de sub-produtos carregados no sistema, os quais, por sua vez, poderiam sofrer reações adicionais com fragmentos das matrizes nas quais estes materiais se encontram, produzindo espécies não-radiativas em OLEDs (SIVASUBRAMANIAM *et al.*, 2009; MORAES *et al.*, 2011b, 2011a).

Mudanças estruturais adicionais de complexos de irídio também têm sido associadas a transições não-radiativas envolvendo estados tripleto destes compostos. Neste sentido, propõe-se que conversões internas entre estados foto-gerados de transferência de carga metal-ligante ( $^1\text{MLCT}/^3\text{MLCT}$ ) e estados tripleto centrados sobre o metal ( $^3\text{MC}$ ) seriam responsáveis pela formação de estruturas distorcidas penta-coordenadas (DPC) após a foto-excitação (TREBOUX *et al.*, 2007; SAJOTO *et al.*, 2009). Tais espécies seriam oriundas da dissociação de ligação Ir-N, referente a um dos ligantes, seguida da rotação do referido anel, que resultaria em conformações trigonal-bipiramidais, as quais, em princípio, poderiam também estar associadas à redução do tempo de vida útil dos complexos. No entanto, embora haja evidências razoáveis que apontam a existência de tais estados não-radiativos, até o presente momento não existem medidas experimentais diretas capazes de provar a existência destas estruturas distorcidas, bem como sua influência na degradação dos complexos (WAGENKNECHT; FORD, 2011).

### 2.3.1.1 Resultados experimentais anteriores

Visando avaliar possíveis processos de degradação e/ou transferência de carga que ocorrem em sistemas baseados em compostos de irídio, estudos de RPE, empregando-se diferentes combinações de complexos metálicos e matrizes poliméricas, foram recentemente realizados em nosso laboratório (ASSIS, 2012). Nestes experimentos, espectros de RPE foram avaliados durante a foto-excitação das amostras com temperatura controlada. Efeitos de temperatura na queda relativa do sinal foram também avaliados.

Na Figura 2.24 são apresentadas as estruturas dos complexos estudados: tris(2-fenilpiridina) irídio ( $\text{Irppy}_3$ ) e bis-(3,5-difluór-2-(2-piridil)fenil-(2carboxipiridil) irídio III ( $\text{FIrpic}$ ) e das matrizes poliméricas empregadas: polimetil-metacrilato (PMMA), poliestireno (PS) e poli(9,9-dioctil fluoreno-2,7-dil) (PFO). A Tabela 2.9 traz um sumário dos parâmetros espectroscópicos estimados (BATAGIN-NETO *et al.*, submetido) e a Figura 2.25 apresenta os espectros de RPE tipicamente obtidos. As linhas mais externas são relativas aos marcadores de Mn, empregados para a correção do fator  $g$ . Na Figura 2.25 são também apresentadas as curvas de decaimento da amplitude dos sinais, observadas após interrupção da foto-excitação para ambos os complexos nas matrizes PS e PMMA (343 K).

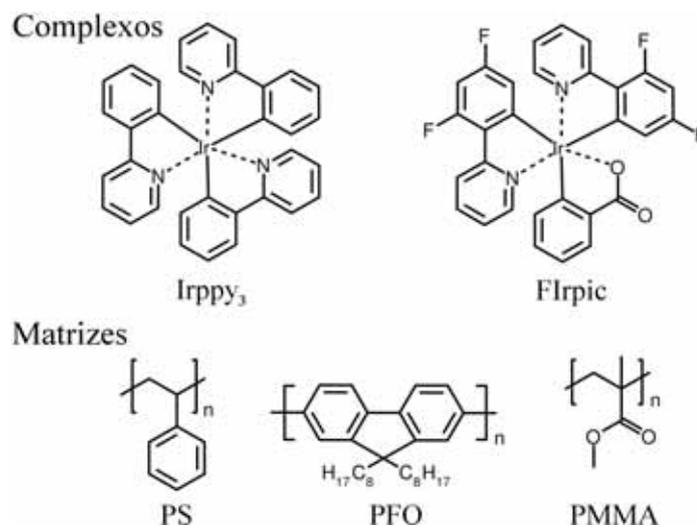


Figura 2.24: Estruturas dos complexos de irídio e matrizes consideradas no estudo experimental de Assis (2012).

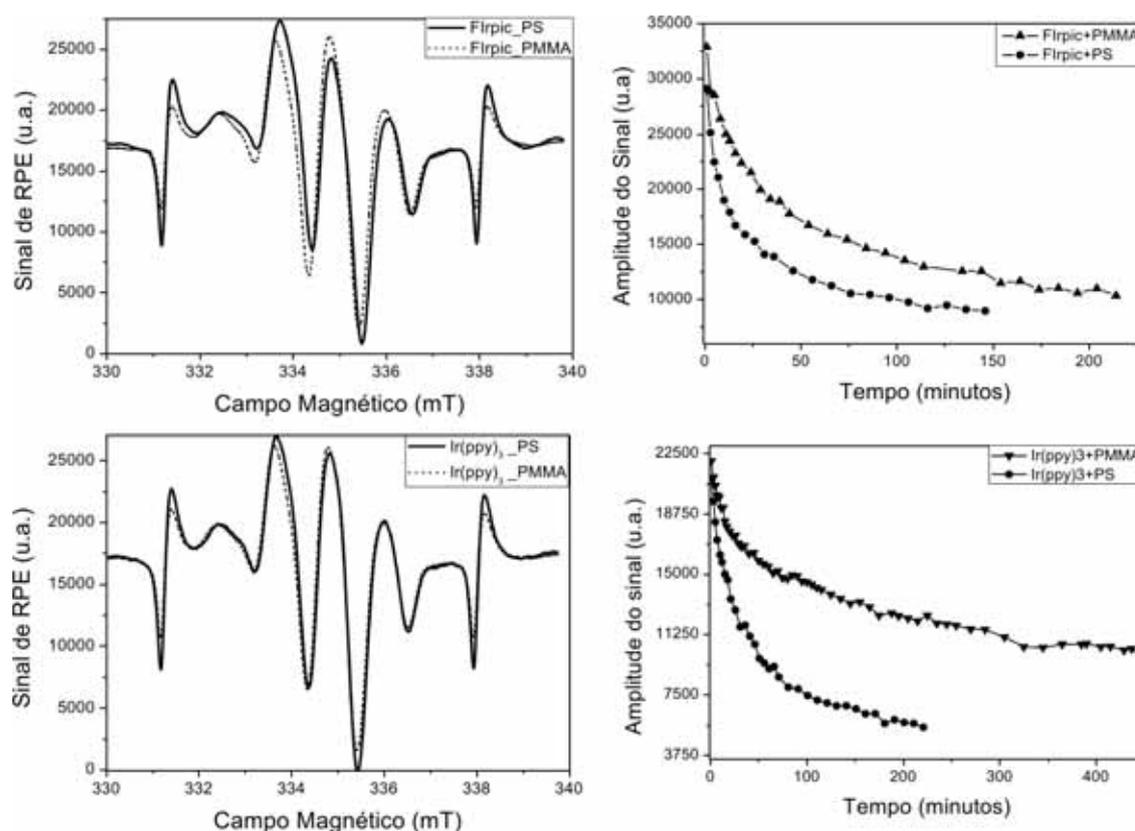


Figura 2.25: Espectro de RPE dos complexos Flrpic e Irppy<sub>3</sub> nas matrizes PMMA e PS e respectiva taxa de decaimento da amplitude do sinal em função do tempo após a interrupção da foto-excitação (343 K) (adaptada de (ASSIS, 2012)).

De forma geral, sinais compostos de quatro transições são obtidos para os sistemas Flrpic+PFO, Flrpic/Irppy<sub>3</sub>+PS, Flrpic/Irppy<sub>3</sub>+PMMA e Flrpic (puro), apresentando uma maior

Tabela 2.9: Parâmetros experimentais de RPE obtidos para diferentes combinações complexo/matriz.

Amostras	Fator g	A(mT)
FIrpic	$2,0067 \pm 0,0005$	1,31
FIrpic+PS	$2,0068 \pm 0,0005$	1,19
FIrpic+PMMA	$2,0068 \pm 0,0002$	1,19
FIrpic+PFO	$2,0066 \pm 0,0003$	1,19
Irppy <sub>3</sub>	Sem sinal	Sem sinal
Irppy <sub>3</sub> +PS	$2,0070 \pm 0,0004$	1,18
Irppy <sub>3</sub> +PMMA	$2,0067 \pm 0,0003$	1,19
Irppy <sub>3</sub> +PFO	Sem sinal	Sem sinal

amplitude nas matrizes PS e PMMA. Por outro lado, nenhum sinal pôde ser observado para Irppy<sub>3</sub>+ PFO e Irppy<sub>3</sub> (puro), mesmo após 5 min de foto-excitação. Nota-se que parâmetros espectroscópicos bastante similares (fator g e interações hiperfinas) são obtidos para ambos os complexos, o que sugere que os centros paramagnéticos experienciam ambientes químicos bastantes similares nos casos apresentados.

A forma de linha e as constantes hiperfinas observadas sugerem uma considerável interação do centro paramagnético com núcleos magnéticos vizinhos. De fato, dois diferentes fatores podem ser, *a priori*, atribuídos à observação de quatro transições nestes sistemas: *i*) interação hiperfina com o átomo de irídio ( $I=3/2$ ) e *ii*) interação com átomos de nitrogênio e hidrogênio com constantes hiperfinas similares.

Em princípio, a forma de linha observada também poderia ser associada à sobreposição da resposta de centros paramagnéticos localizados em diferentes ambientes químicos, por exemplo, sobre o complexo e sobre a matriz. No entanto, esta hipótese mostra-se pouco plausível no presente caso, uma vez que os sinais são também observados em filmes de FIrpic (puros). Além disso, nenhuma mudança significativa nas formas de linha puderam ser observadas variando-se a temperatura e potência de micro-ondas empregadas nos experimentos, em contradição com o comportamento esperado para sistemas contendo spins localizados em ambientes distintos, com diferentes tempos de relaxação e dinâmicas de saturação.

Outra característica relevante dos espectros apresentados é a diferença de amplitude entre transições internas e externas observada nos espectros (Figura 2.25). Esta assimetria é observada, mesmo em altas temperaturas (363 K), e pode ser atribuída, *a priori*, a fatores como:

*i*) presença de interações hiperfinas equivalentes de hidrogênio e/ou nitrogênio (WEIL; BOLTON, 2007), *ii*) existência de matrizes  $g$  e  $A$  com distintos eixos principais (CARPENTER et al., 1994), ou *iii*) presença de isótopos de irídio com diferentes razões de acoplamento hiperfino e de momento de quadrupolo (Q/A) (RAIZMAN; SUSS; LOW, 1977).

A dependência da amplitude do sinal com o tempo decorrido da interrupção da iluminação, representada na Figura 2.25, evidencia que o sinal de RPE está associado a centros paramagnéticos metaestáveis gerados após iluminação das amostras, o que é reforçado pela dependência do sinal com a temperatura também reportada por Assis (2012).

As curvas de decaimento da amplitude do sinal são bem ajustadas por funções de decaimento exponencial de segunda ordem, de modo que a queda do sinal pode ser decomposta em duas componentes com distintas constantes de decaimento: uma componente independente da temperatura com  $\tau_1 \approx 5 - 7$  s e uma componente dependente da temperatura com  $\tau_2 = \tau_2(T)$ .

Em especial, para  $\tau_2$  observa-se a seguinte dependência com a temperatura (para maiores detalhes ver (BATAGIN-NETO et al., submetido) e (ASSIS, 2012)):

$$\frac{1}{\tau_2} = k_1 \cdot e^{E_a/k_B T} \quad (2.15)$$

$$\ln \left[ \frac{1}{\tau_2} \right] = k'_1 + \left( \frac{E_a}{k_B} \right) \frac{1}{T} \quad (2.16)$$

Através do *fit* das curvas, seguindo a Equação (2.16), os seguintes valores de  $E_a$  foram determinados para as matrizes PMMA e PS (BATAGIN-NETO et al., submetido).

Tabela 2.10: Energia de ativação estimada para as diferentes combinações complexo/matriz.

System	$E_a$ (eV)
FIrpic+PS	$0,355 \pm 0,022$
FIrpic+PMMA	$0,371 \pm 0,077$
Irppy <sub>3</sub> +PS	$0,465 \pm 0,122$
Irppy <sub>3</sub> +PMMA	$0,511 \pm 0,151$

Maiores energias de ativação são obtidas para sistemas baseados em Irppy<sub>3</sub>, sugerindo a presença de centros mais estáveis neste complexo. O efeito da matriz é aparentemente secundário e, em geral, sistemas baseados em PMMA apresentam uma maior estabilidade.

### 2.3.1.2 Possíveis origens do sinal de RPE em dispersões de complexos de irídio em matrizes poliméricas

O estudo da origem de centros paramagnéticos em materiais orgânicos é, de fato, um tema bastante complexo, uma vez que diferentes mecanismos podem ser responsáveis pela formação destas espécies.

Em especial no caso dos complexos de irídio, diferentes mecanismos podem ser propostos baseando-se nas características espectroscópicas observadas na Figura 2.25. Dentre os mais prováveis pode-se sugerir:

- i) **Processos de transferência de carga matriz-complexo (ou complexo-matriz) promovendo a geração de estruturas aniônicas e catiônicas:*** Tal hipótese é compatível com o aumento observado no sinal de RPE em dispersões. Segundo este mecanismo, a foto-excitação seria responsável pela formação de éxcitons nos complexos, os quais seriam subsequentemente dissociados, ou sofreriam reações com cargas presentes nas matrizes poliméricas, resultando em espécies carregadas nos sistemas;
- ii) **Descomplexação de ligantes induzida pela irradiação:*** Tal mecanismo tem sido proposto como uma possível rota de degradação de OLEDs após longos períodos de funcionamento (MORAES et al., 2011b, 2011a). A foto-excitação promoveria uma ruptura temporária das ligações presentes em um dos ligantes, o que levaria à formação de subestruturas radiculares nos sistemas. Tais estruturas, por sua vez, poderiam ser estabilizadas pela presença das matrizes poliméricas, seja por simples interações eletrostáticas, ou por reações químicas adicionais;
- iii) **Rotação de ligantes estabilizada por processos de transferência de carga:*** Através deste mecanismo, a descomplexação de nitrogênio e a rotação da piridina seria foto-induzida e estabilizada por processos de transferência de carga matriz-complexo. De fato, a rotação de ligantes tem sido proposta como um possível mecanismo de decaimento não radiativo de estados excitados (SAJOTO et al., 2009; WAGENKNECHT; FORD, 2011) e poderia estar associada ao sinal observado;
- iv) **Interação/incorporação de espécies reativas de oxigênio (ROS):*** A interação de estados excitados de complexos de irídio e moléculas de oxigênio é um tema bastante relatado na literatura e aponta o uso destes materiais como possíveis sensores de oxigênio (RUGGI; LEEUWEN; VELDERS, 2011; AMAO, 2003). Uma vez que a formação de ROS é esperada desta interação, tal fenômeno poderia também levar à formação de

espécies paramagnéticas nos sistemas, as quais poderiam estar associadas aos sinais observados. Tal hipótese, no entanto, mostra-se menos provável, uma vez que não permite compreender a ausência de sinal (ou sinal muito pouco intenso) em amostras puras do complexo. De fato, a presença das matrizes imporiam uma dificuldade adicional à difusão de oxigênio para as proximidades dos complexos, de modo que uma redução do sinal total seria esperada em matrizes pouco permeáveis como o PS e o PMMA, contrariamente ao que é observado.

A Figura 2.26 ilustra os diferentes mecanismos acima descritos. Nas simulações, apenas os três primeiros foram considerados de forma mais aprofundada.

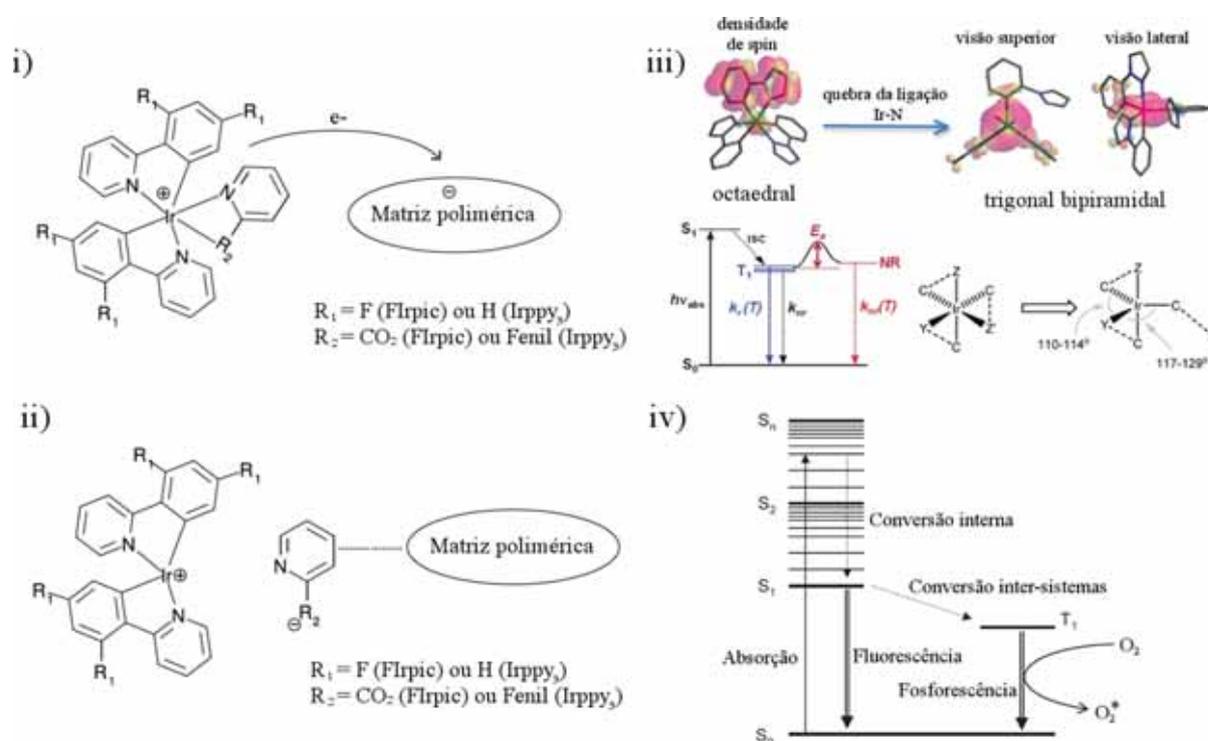


Figura 2.26: Diferentes mecanismos possivelmente associados com a origem do sinal de RPE em complexos de irídio dissolvidos em matrizes poliméricas: *i*) transferência de carga matriz-complexo (ou complexo-matriz); *ii*) descomplexação de ligantes induzida pela irradiação e seguida da estabilização pela matriz; *iii*) rotação de ligantes (adaptada de (SAJOTO et al., 2009)); *iiii*) geração de espécies reativas de oxigênio.

A fim de avaliar os diferentes mecanismos acima propostos, cálculos de estrutura eletrônica foram empregados para a obtenção de parâmetros do Hamiltoniano de spin. Tal abordagem visa acessar características específicas dos complexos que permitam uma maior compreensão da origem do sinal.

## 2.3.2 Metodologia

### 2.3.2.1 Otimização de geometria

Uma primeira informação importante a ser considerada, no que diz respeito aos complexos Irppy<sub>3</sub> e FIrpic, é a existência de diferentes isômeros destes compostos, os quais se diferenciam pela posição relativa entre os ligantes. A Figura 2.27 apresenta as formas estruturais dos diferentes isômeros dos complexos considerados no presente estudo.

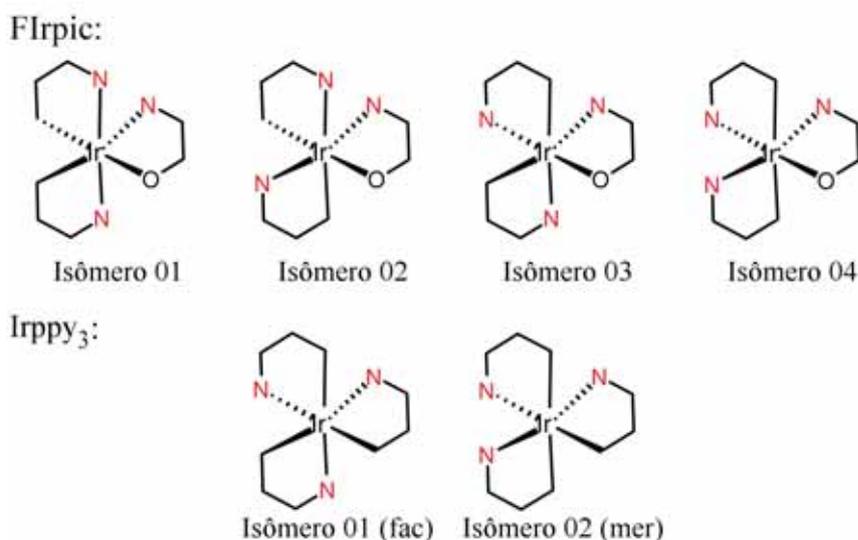


Figura 2.27: Representação esquemática da estrutura dos diferentes isômeros dos complexos Irppy<sub>3</sub> e FIrpic.

As geometrias do estado fundamental de todos os isômeros foram otimizadas numa abordagem DFT, utilizando-se o funcional híbrido B3LYP. Pseudopotenciais quasirelativísticos (HAY; WADT, 1985) e o conjunto de funções de base LANL2DZ foram utilizados na descrição do átomo de irídio. Para os demais átomos empregou-se o conjunto de funções de base de Pople, 6-31G. Abordagens similares têm sido empregadas com sucesso no estudo destes compostos (YANG et al., 2011; SAJOTO et al., 2009; LI et al., 2009).

As estruturas dos complexos foram inicialmente otimizadas no estado neutro, numa abordagem RKS, e posteriormente reotimizadas nos estados aniônicos (inserção de um elétron), catiônicos (retirada de um elétron) e descomplexados (retirada de um dos ligantes) numa abordagem UKS. Todos os cálculos de otimização de geometria foram realizados com o auxílio do pacote computacional GAMESS (SCHMIDT et al., 1993).

O método semi-empírico PM6, implementado no pacote computacional Mopac2009 (STEWART, 2009, 1990), foi empregado no estudo de barreira de torção relacionado à rotação de anéis des-

complexados do composto  $\text{Irppy}_3^{\text{fac}}$ . Tal estudo foi realizado de forma preliminar a fim de identificar posições de mínima energia para posterior otimização empregando-se métodos DFT. Buscou-se, desta forma, avaliar possíveis estruturas distorcidas advindas da descomplexação e rotação de ligantes, compatível com o mecanismo proposto por Treboux e colaboradores (TREBOUX et al., 2007).

### 2.3.2.2 Obtenção dos parâmetros do Hamiltoniano de Spin

Visando descrever as propriedades eletrônicas dos complexos considerados, métodos de correção relativística de ordem zero (ZORA) foram empregados nos cálculos dos parâmetros de RPE (WÜLLEN, 1998).

Tal correção baseia-se em se considerar apenas os termos de ordem zero na expansão do operador energia cinética relativística  $\left(K_{rel} = \left(1 + \frac{E}{2mc^2 - U}\right)^{-1}\right)$  na equação de Schrödinger, carregando desta forma correções escalares relativas ao acoplamento spin-órbita (JENSEN, 2006).

Os cálculos de constantes hiperfinas e fatores  $g$  foram realizados numa abordagem DFT, empregando-se os funcionais B3LYP e PBE0. Funções de base relativísticas escalares SARC (*segmented all-electron relativistically contracted*) do tipo TZVPPP (*triple- $\xi$ -valence + extended set of polarization functions*) foram empregadas na descrição do átomo de irídio (PANTAZIS et al., 2008). Os átomos mais leves foram descritos por um conjunto de funções de base SARC-TZVP (*triple- $\xi$ -valence + one set of polarization functions*) (PANTAZIS et al., 2008). Todos os cálculos dos parâmetros de RPE foram realizados com o auxílio do pacote computacional Orca (NEESE, 2013, 2012).

### 2.3.3 Resultados e Discussões

Dentre os distintos mecanismos propostos na Seção 2.3.1.2, a hipótese de formação de espécies carregadas nas dispersões é o mais simples do ponto de vista computacional. Para estas espécies não é necessário supor a existência de alterações estruturais do complexo (com exceção à pequena relaxação estrutural devido às cargas), de modo que os parâmetros do HS podem ser diretamente obtidos dos cálculos de estrutura eletrônica das estruturas otimizadas. A Figura 2.28 apresenta a densidade de spin sobre as geometrias otimizadas dos diferentes isômeros de ambos os complexos. Os gráficos foram obtidos com o auxílio do pacote computacional de visualização molecular Gabedit (ALLOUCHE, 2011).

Nos compostos aniônicos, uma alta dispersão é observada em torno dos ligantes em todos

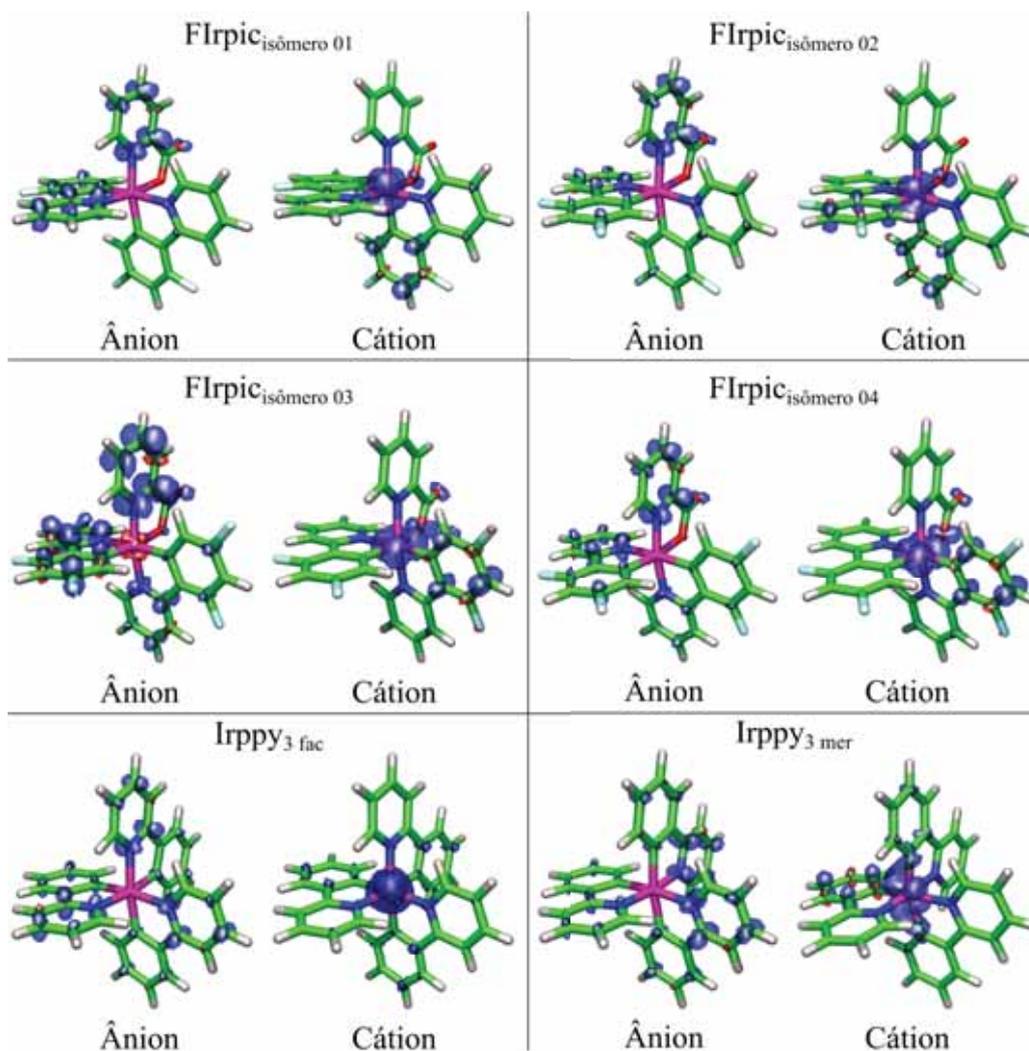


Figura 2.28: Densidade de spin sobre a estrutura otimizada dos diferentes isômeros dos complexos FIrpc e Irppy<sub>3</sub> das espécies aniônicas e catiônicas (superfícies em azul).

os isômeros de ambos os complexos. Por outro lado, no caso de estruturas catiônicas, uma alta densidade de spin é observada nas proximidades do átomo de irídio central. Tal resultado sugere uma forte interação hiperfina do spin com o átomo de irídio em compostos catiônicos, enquanto que uma maior interação com átomos de H e N é esperada em sistemas carregados negativamente. Os resultados apresentados na Figura 2.28 também sugerem que valores de fator  $g$  mais próximos aos de elétrons livres ( $g_e$ ) são mais provavelmente observados em espécies aniônicas do que em espécies catiônicas, uma vez que uma forte interação spin-órbita é esperada nestes últimos.

As Tabelas 2.11 e 2.12 apresentam os parâmetros obtidos de cálculos de estrutura eletrônica para os diferentes isômeros (ânions e cátions), empregado-se dois diferentes funcionais híbridos de correlação e troca (B3LYP e PBE0) para ambos os complexos. De forma geral, os resultados

obtidos confirmam as considerações acima apresentadas. Nota-se que espécies aniônicas apresentam valores de fator  $g$  mais próximos aos valores experimentais (Tabela 2.9), o que sugere, num primeiro momento, que os centros paramagnéticos responsáveis pelo sinal de RPE podem estar associados à formação de espécies carregadas negativamente nas dispersões. Em contrapartida, grandes desvios são observados com relação aos valores experimentais em complexos carregados positivamente, indicando que tais estruturas são dificilmente responsáveis pelo sinal.

Em adição, também observa-se que fatores  $g$  mais elevados são obtidos para estruturas nas quais os átomos de nitrogênio ocupam o mesmo quadrante (isômero *fac*).

Tabela 2.11: Valores de fator  $g$  obtidos de cálculos de estrutura eletrônica dos isômeros do complexo FIrpic carregados positiva e negativamente.

Isômero	Espécie	Functional	$g_{iso}$
01	Ânion	B3LYP	2.01141
		PBE0	2.01047
	Cátion	B3LYP	2.97251
		PBE0	2.92866
02	Ânion	B3LYP	2.00462
		PBE0	2.00425
	Cátion	B3LYP	2.51957
		PBE0	2.52413
03	Ânion	B3LYP	2.00299
		PBE0	2.00256
	Cátion	B3LYP	2.57224
		PBE0	2.56076
04	Ânion	B3LYP	2.00318
		PBE0	2.00267
	Cátion	B3LYP	2.61605
		PBE0	2.60047

A fim de melhor avaliar as características espectroscópicas relacionadas às espécies carregadas de ambos os complexos, cálculos das constantes hiperfinas relacionadas aos átomos de nitrogênio, hidrogênio e irídio foram realizados. As Figuras 2.29-2.32 e 2.33-2.34 apresentam a parte isotrópica da constante de acoplamento hiperfino ( $A_{iso}$ ) esperada para cada átomo dos complexos FIrpic e Irppy<sub>3</sub>, respectivamente. A fim de facilitar a comparação entre os complexos, optou-se por se avaliar apenas as constantes hiperfinas de átomos comuns a ambas as

Tabela 2.12: Valores de fator  $g$  obtidos de cálculos de estrutura eletrônica dos isômeros do complexo  $\text{Irppy}_3$  carregados positiva e negativamente.

Isômero	Espécie	Funcional	$g_{iso}$
<i>fac</i>	Ânion	B3LYP	2.01135
		PBE0	2.01180
	Cátion	B3LYP	3.38852
		PBE0	3.31060
<i>mer</i>	Ânion	B3LYP	2.00352
		PBE0	2.00316
	Cátion	B3LYP	2.31959
		PBE0	2.32800

estruturas, deste modo as constantes relativas aos átomos de flúor do complexo  $\text{FIrpic}$  não foram consideradas.

Como se pode observar, os resultados obtidos empregando-se os dois funcionais (B3LYP e PBE0) são bastante similares. De modo geral uma mesma tendência é observada para todos os isômeros, as quais reforçam as considerações acima apontadas:

- em espécies aniônicas os valores de  $A_{iso}$  são relativamente baixos. Acoplamentos mais intensos são observados nos átomos de hidrogênio e nitrogênio, contudo tais valores são bastante inferiores aos experimentalmente observados (tipicamente entre 0,2 e 0,3 mT);
- em espécies catiônicas a interação hiperfina é completamente dominada pelo átomo de irídio central. Os valores obtidos são de 2 a 3 vezes superiores aos determinados experimentalmente (tipicamente entre 2,5 e 3,0 mT).

No entanto, algumas diferenças podem ser observadas analisando-se os resultados de cada isômero. No isômero  $\text{Irppy}_{3(fac)}^-$  é possível notar uma baixa contribuição do átomo de irídio, bastante inferior à interação observada nos demais complexos/isômeros carregados negativamente. Comparando-se os isômeros  $\text{Irppy}_{3(fac)}^+$  e  $\text{Irppy}_{3(mer)}^+$ , observa-se uma mudança do sinal da constante de acoplamento do átomo de irídio; sendo que um valor positivo é obtido para o isômero  $\text{Irppy}_{3(fac)}^+$ , em oposição ao que é observado em todos os demais complexos/isômeros.

O sinal da constante de acoplamento hiperfino determina a ordem dos níveis de energia no limite de campos externos tendendo a zero (*zero-field limit*). Assim, de modo simplificado, se  $A_{iso} > 0$  estados tripleto possuem maior energia do que estados singletos e o oposto ocorre

quando  $A_{iso} < 0$  (WEIL; BOLTON, 2007). Contudo, em campos tradicionalmente empregados em experimentos de RPE ( $\sim 300$  mT) o sinal de  $A$  não influencia apreciavelmente o espectro, sendo impossível distinguir os dois casos, e desta forma verificar a característica acima mencionada.

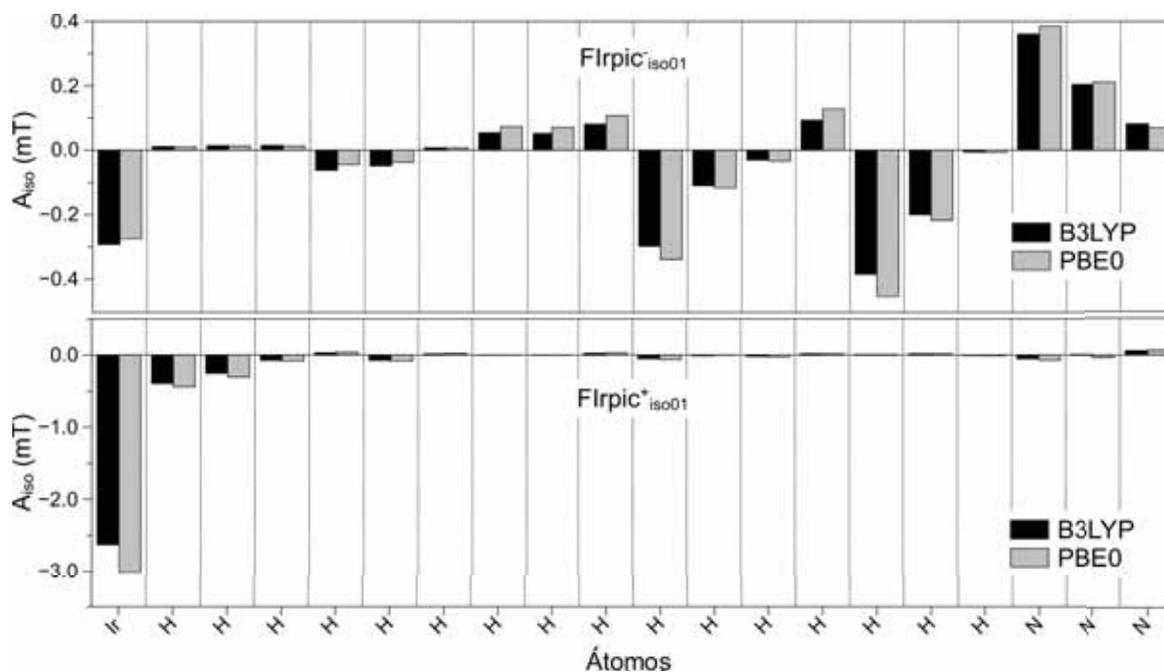


Figura 2.29: Constantes de acoplamento hiperfino relativos aos átomos de H, N e Ir, obtidas de cálculos de estrutura eletrônica do isômero 01 do complexo Flrpic carregado positiva e negativamente.

Com base nos resultados apresentados até o momento é interessante ressaltar os seguintes aspectos:

- apesar do valor de fator  $g$  indicar a possibilidade do sinal de RPE estar associado à formação de espécies carregadas negativamente no sistema, as constantes hiperfinas obtidas subestimam o valor experimental esperado;
- ainda considerando a possibilidade de espécies aniônicas serem responsáveis pelo sinal, a presença de quatro transições é compatível com interações hiperfinas envolvendo átomos de N e H com constantes  $A_{iso}$  próximas, contudo, como já mencionado, os valores das constantes hiperfinas são inferiores aos observados experimentalmente;
- dificilmente o defeito estará associado a espécies carregadas positivamente. Nestas espécies, uma alta densidade de spin é observada sobre o átomo de irídio central, o que leva a grandes desvios de fator  $g$ , com relação a  $g_e$ , e forte acoplamento hiperfino com o átomo de irídio.

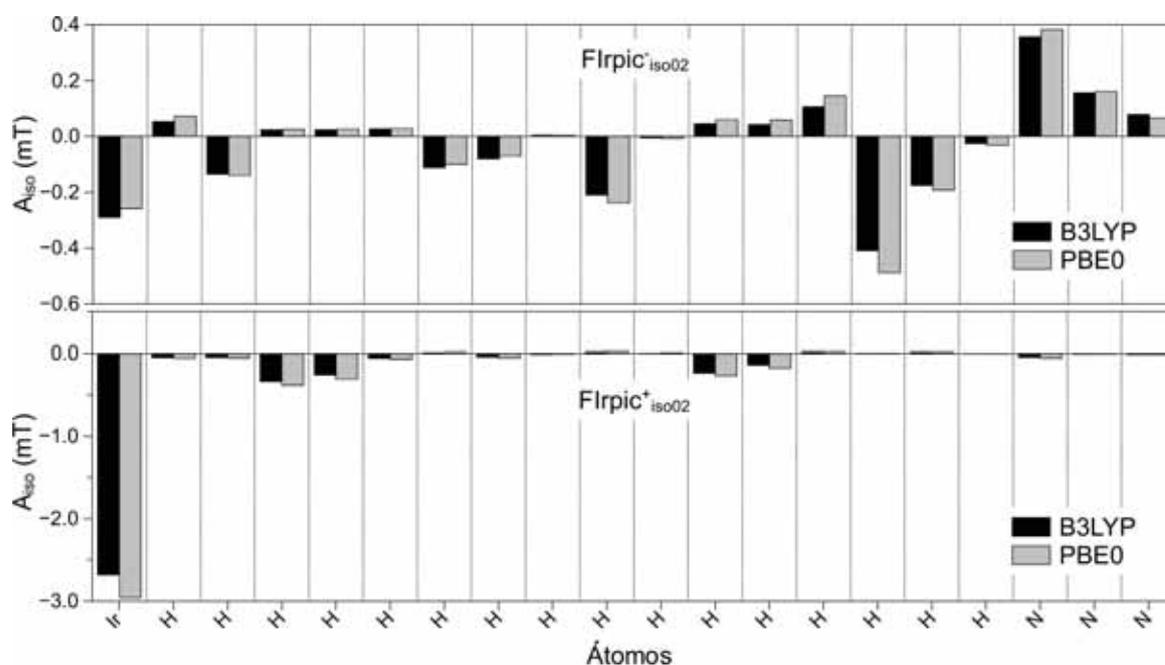


Figura 2.30: Constantes de acoplamento hiperfino relativos aos átomos de H, N e Ir, obtidas de cálculos de estrutura eletrônica do isômero 02 do complexo FIrpic carregado positiva e negativamente.

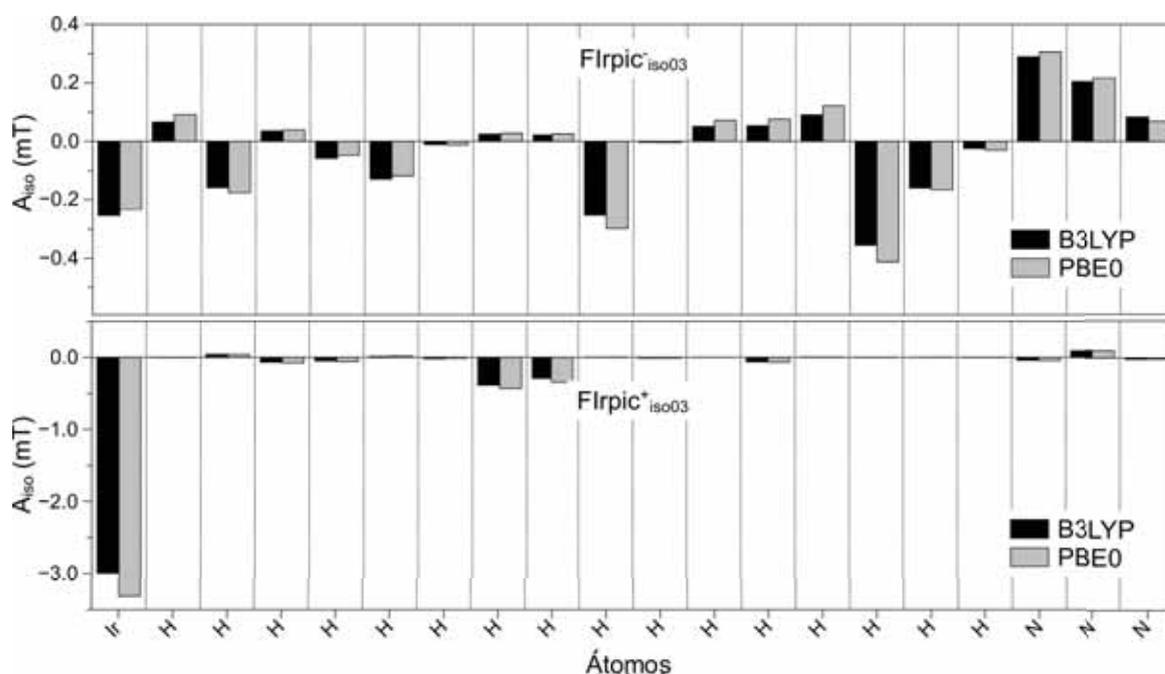


Figura 2.31: Constantes de acoplamento hiperfino relativos aos átomos de H, N e Ir, obtidas de cálculos de estrutura eletrônica do isômero 03 do complexo FIrpic carregado positiva e negativamente.

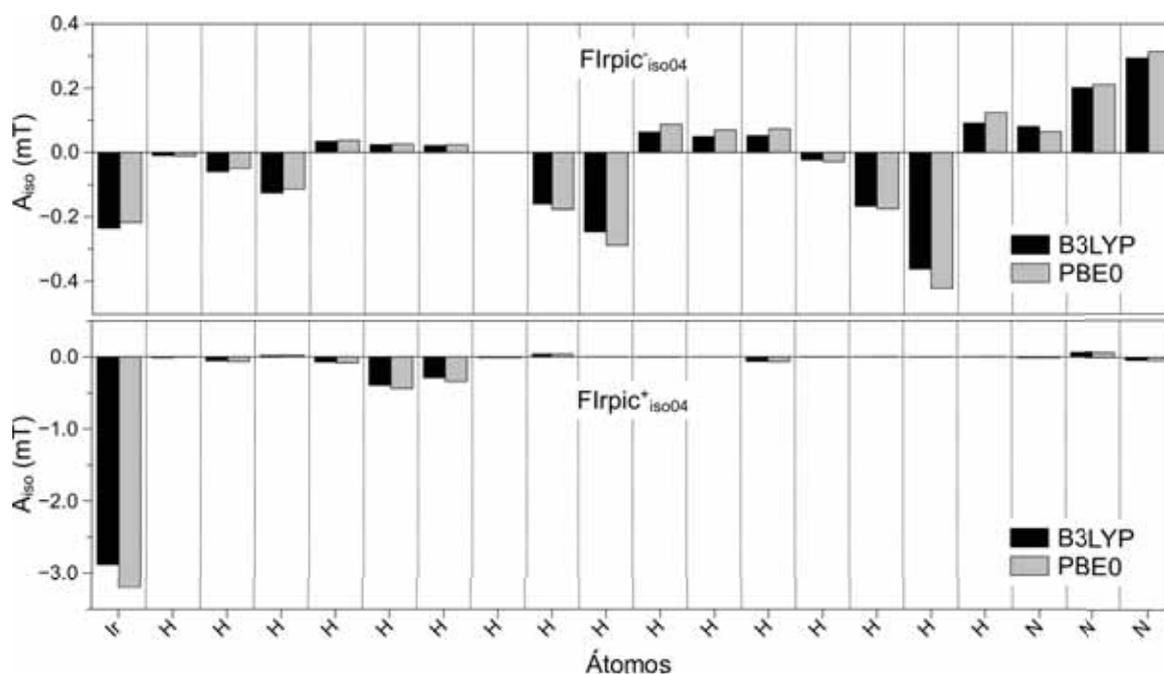


Figura 2.32: Constantes de acoplamento hiperfino relativos aos átomos de H, N e Ir, obtidas de cálculos de estrutura eletrônica do isômero 04 do complexo Irpic carregado positiva e negativamente.

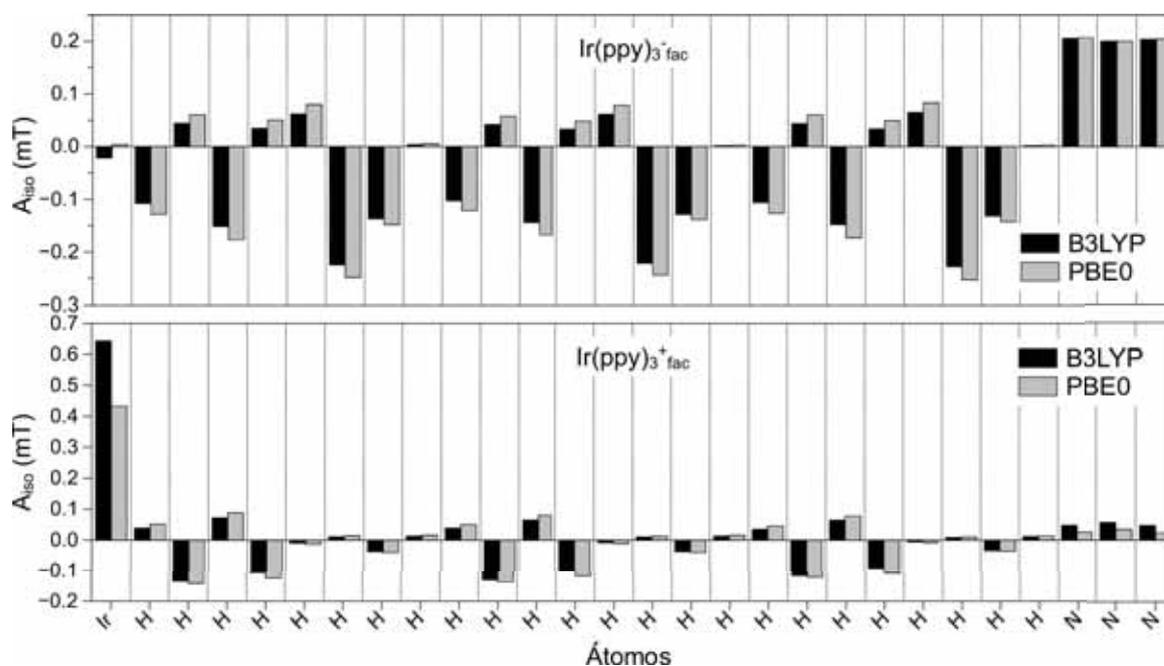


Figura 2.33: Constantes de acoplamento hiperfino relativos aos átomos de H, N e Ir, obtidas de cálculos de estrutura eletrônica do isômero *fac* do complexo Irppy<sub>3</sub> carregado positiva e negativamente.

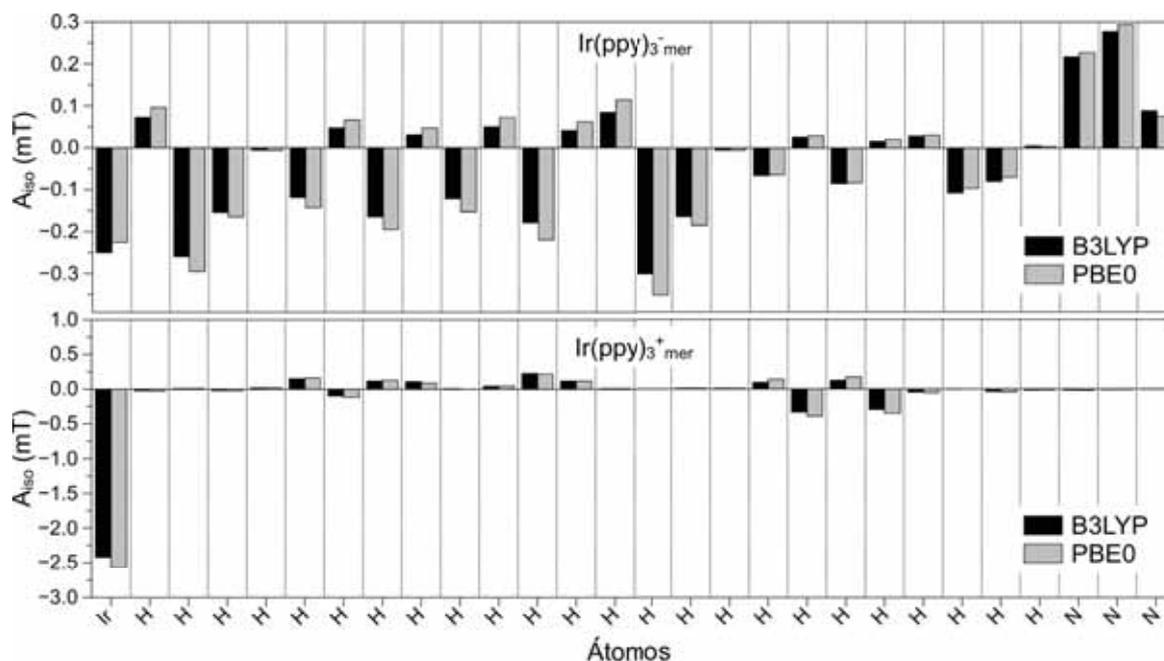


Figura 2.34: Constantes de acoplamento hiperfino relativas aos átomos de H, N e Ir, obtidas de cálculos de estrutura eletrônica do isômero *mer* do complexo  $\text{Irppy}_3$  carregado positiva e negativamente.

Dada a impossibilidade de descrição completa das características espectroscópicas obtidas experimentalmente através do estudo das espécies carregadas, optou-se por se avaliar a possibilidade do sinal de RPE estar relacionado ao processo de descomplexação de ligantes induzida pela radiação. Neste sentido, três estruturas foram consideradas: *i*) isômero  $\text{Irppy}_3(\text{fac})$  (neutro) após a retirada de um dos ligantes (ppy) sem posterior otimização ( $\text{Irppy}_2 \cdot$  (n-otmz)); *ii*) isômero  $\text{Irppy}_3(\text{fac})$  (neutro) otimizado após a retirada do ligante ( $\text{Irppy}_2 \cdot$  (otmz)) e *iii*) ligante ppy· otimizado. A Tabela 2.13 e as Figuras 2.35 e 2.36 apresentam os valores de fator *g* e constantes hiperfinas obtidos empregando-se os funcionais B3LYP e PBE0 para estes sub-produtos.

Como se pode observar, os parâmetros obtidos em ambos os casos são bastante discrepantes com relação aos valores experimentais, o que sugere que os defeitos considerados não são responsáveis pelo sinal. Valores de fator *g* superestimados são obtidos para ambas as conformações  $\text{Irppy}_2 \cdot$ . Em especial, nota-se um forte interação hiperfina com o átomo de irídio nas estruturas  $\text{Irppy}_2 \cdot$  (n-otmz). Tal interação é reduzida após a otimização da geometria, devido à planarização da estrutura resultante. No caso do sub-produto ppy·, baixos valores de fator *g* são obtidos, além disso nota-se a presença de apenas 2 átomos de hidrogênio equivalentes com constantes próximas a 1 mT, o que não permite compreender as transições observadas.

A fim de avaliar a possibilidade dos centros paramagnéticos estarem associados à descomplexação, seguida da rotação dos anéis (e estabilização por cargas); estudos de barreira de torção

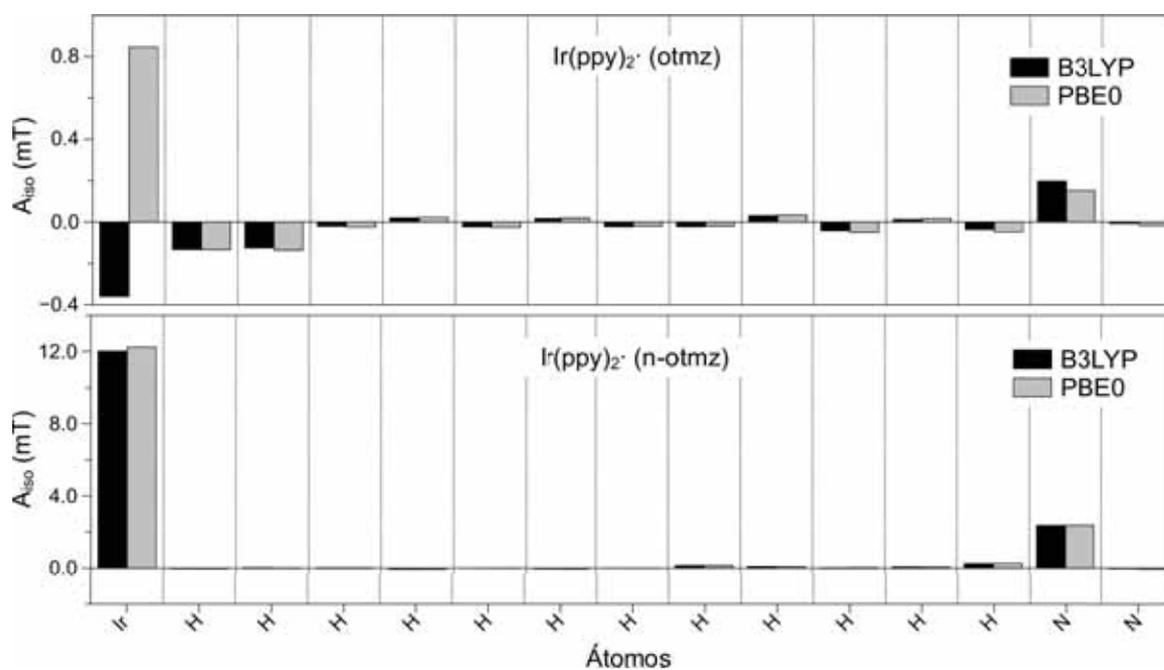


Figura 2.35: Constantes de acoplamento hiperfino relativos aos átomos de H, N e Ir, obtidas de cálculos de estrutura eletrônica das estruturas  $\text{Irppy}_2\cdot$  (otmz) e  $\text{Irppy}_2\cdot$  (n-otmz).

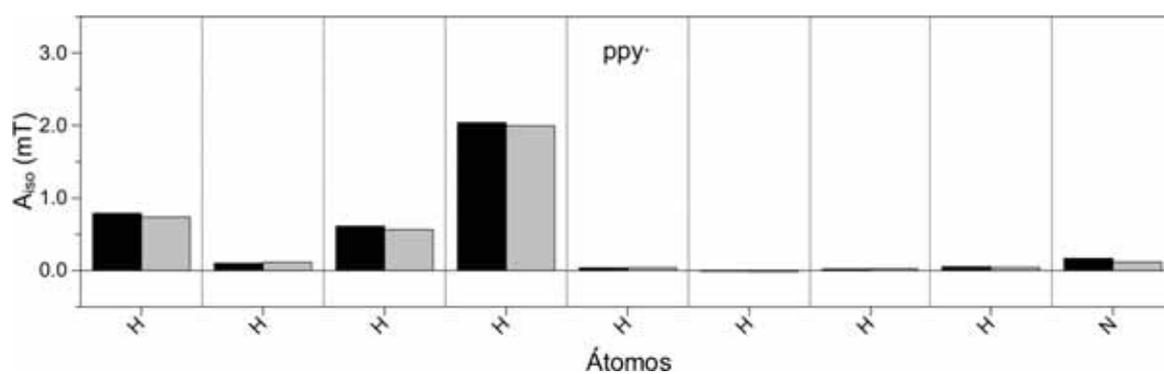


Figura 2.36: Constantes de acoplamento hiperfino relativos aos átomos de H e N obtidos de cálculos de estrutura eletrônica do sub-produto  $\text{ppy}\cdot$ .

Tabela 2.13: Valores de fator  $g$  obtidos de cálculos de estrutura eletrônica dos sub-produtos da descomplexação  $\text{Irppy}_2\cdot$  (otmz),  $\text{Irppy}_2\cdot$  (n-otmz) e  $\text{ppy}\cdot$ , empregando-se os funcionais B3LYP e PBE0.

Sub-produto	Espécie	Funcional	$g_{iso}$
$\text{Irppy}_2\cdot$	Otimizado	B3LYP	2.14307
		PBE0	2.16898
	Não-otimizado	B3LYP	4.02210
		PBE0	3.97583
$\text{ppy}\cdot$	Radical	B3LYP	2.00236
		PBE0	2.00234

foram realizados numa abordagem HF/PM6. A Figura 2.37 apresenta os gráficos de calor de formação do complexo  $\text{Irppy}_3(fac)$  em função do ângulo diedral relacionado à rotação da piridina das espécies neutra, aniônica e catiônica. O ângulo de  $180^\circ$  representa a posição original do ligante (ligante complexado).

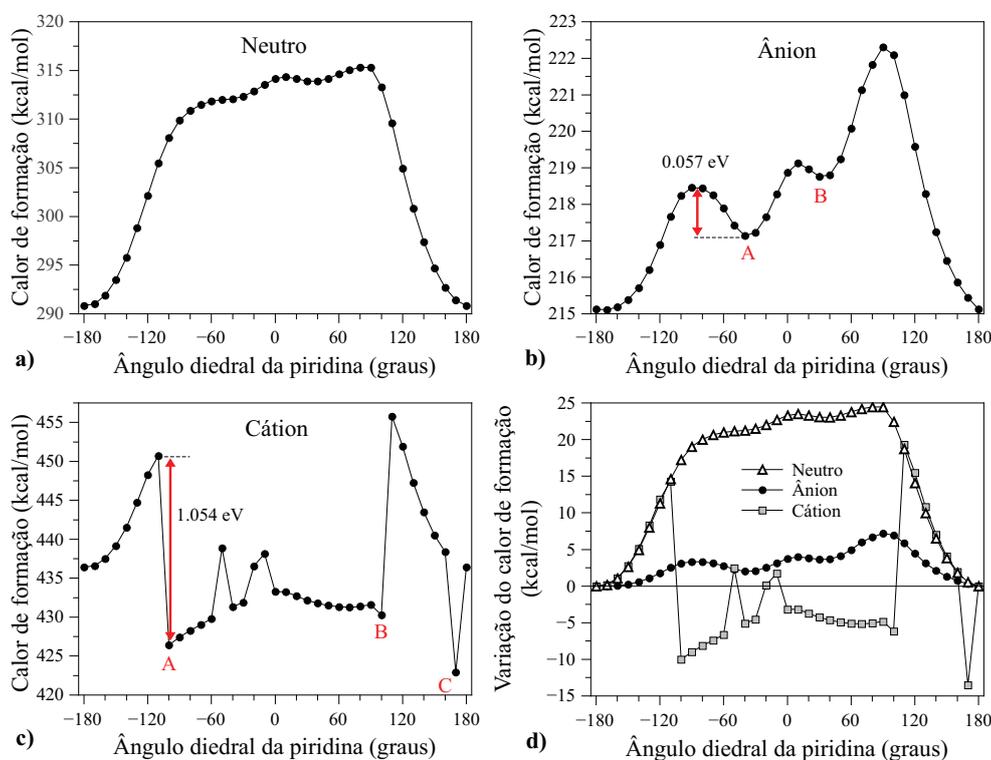


Figura 2.37: Variação do calor de formação das estruturas neutras e carregadas de  $\text{Irppy}_3$  após descomplexação e rotação de um dos anéis ligantes.

Nas estruturas neutras nenhum ponto claro de equilíbrio é observado na região entre  $-180^\circ$  e

180°. Por outro lado, no caso de estruturas aniônicas, mínimos locais são obtidos nos intervalos  $[-60^\circ, 0^\circ]$  e  $[0^\circ, 60^\circ]$  com uma barreira de rotação de aproximadamente  $2kT$  entre  $-60$  e  $0^\circ$ . Por fim, em estruturas catiônicas uma mudança abrupta é observada após  $100^\circ$  (e  $-100^\circ$ ).

Nota-se uma maior facilidade de rotação nas espécies carregadas em relação à espécie neutra (Figura 2.37d). Em especial, uma barreira energética relativamente baixa é obtida para a espécie aniônica. Tal resultado reforça a hipótese de estabilização do defeito induzido pela transferência de carga entre as matrizes e os complexos.

A Figura 2.38 apresenta as estruturas de mínimo local obtidas para as espécies aniônicas e as estruturas de transição obtidas para as espécies catiônicas. Também é reproduzida a estrutura catiônica de menor energia obtida em  $170^\circ$  (estrutura C da Figura 2.37c).

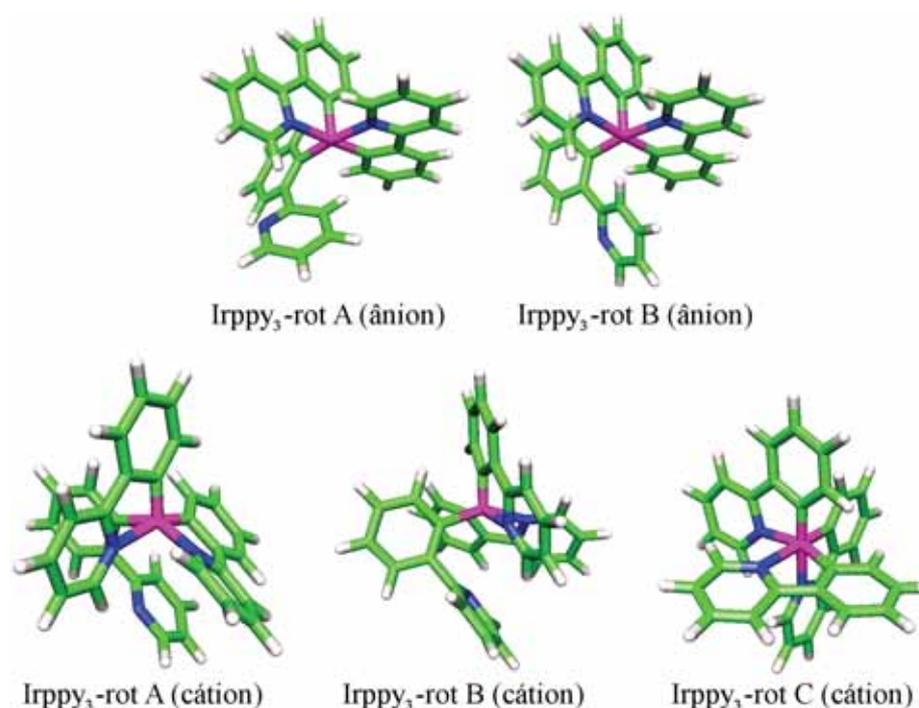


Figura 2.38: Confôrmeros de interesse obtidos do estudo de barreira de torção do complexo Irppy<sub>3</sub> carregado positiva e negativamente.

Em especial é importante notar que no caso das espécies catiônicas uma estrutura piramidal distorcida é observada (formada pelos ligantes e o centro metálico), o que sugere que a mudança abrupta apresentada na Figura 2.37 deve-se a uma transição estrutural do composto. De fato, tal conformação já tem sido discutida na literatura em complexos de irídio coordenados com 5 átomos, sendo associada a uma rota de decaimento não radiativa destes complexos (SAJOTO et al., 2009).

Visando avaliar a possibilidade destas estruturas estarem associadas ao sinal de RPE, as

geometrias apresentadas foram otimizadas numa abordagem DFT/B3LYP/6-31G (ECP-IR / LANL2DZ) para posteriores cálculos de fator  $g$  e constantes hiperfinas.

No caso das espécies catiônicas observou-se que todas as estruturas consideradas (rot A, rot B e rot C) regressaram à conformação complexada após otimização. Deste modo, parâmetros aproximadamente iguais aos apresentados para as estruturas  $\text{Irppy}_3$  (cátion) foram obtidos. Por outro lado, no caso de espécies aniônicas, observou-se que ambas as estruturas mantiveram-se descomplexadas após a otimização, permitindo a obtenção de parâmetros espectroscópicos diferentes dos anteriormente apresentados. A Tabela 2.14 e a Figura 2.39 apresentam os parâmetros obtidos para estas estruturas.

Tabela 2.14: Valores de fator  $g$  obtidos de cálculos de estrutura eletrônica das estruturas otimizadas dos complexos  $\text{Irppy}_3\text{-rot}_{fac}^-$  (A) e  $\text{Irppy}_3\text{-rot}_{fac}^-$  (B), empregando-se os funcionais B3LYP e PBE0.

Espécie	Funcional	$g_{iso}$
$\text{Irppy}_3\text{-rot}_{fac}^-$ (A)	B3LYP	2.04368
	PBE0	2.04329
$\text{Irppy}_3\text{-rot}_{fac}^-$ (B)	B3LYP	2.01896
	PBE0	2.02093

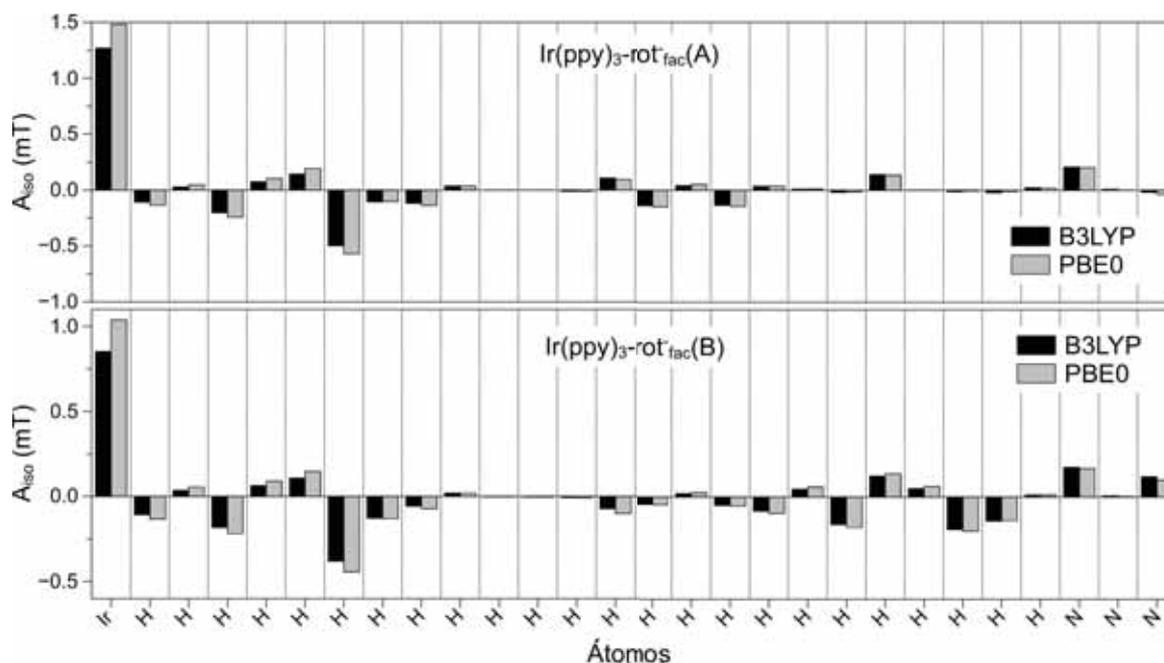


Figura 2.39: Constantes de acoplamento hiperfino relativos aos átomos de H, N e Ir, obtidas de cálculos de estrutura eletrônica das espécies  $\text{Irppy}_3\text{-rot}_{fac}^-$  (A) e  $\text{Irppy}_3\text{-rot}_{fac}^-$  (B).

Como se pode notar, os parâmetros obtidos apresentam uma maior concordância com os valores experimentais. Tal resultado reforça a hipótese de que o sinal de RPE se deve a espécies aniônicas no sistema; sugerindo ainda que a formação do centro paramagnético é acompanhada de alterações estruturais, que resultam numa apreciável interação hiperfina do elétron inserido com o átomo de irídio (em comparação com espécies aniônicas simples).

Apesar dos valores das constantes hiperfinas obtidas para os sistemas aniônicos rotacionados estarem em acordo com os valores experimentais, o desvio relativo com relação aos valores de fator  $g$  é ainda considerável. Tal desvio pode ser atribuído a possíveis interações entre o complexo e a matriz polimérica, não consideradas no presente estudo e possivelmente importantes no efeito. Tais interações podem estar relacionadas a efeitos eletrostáticos e indutivos da matriz sobre o complexo, ou mesmo a impedimentos estéricos, responsáveis por dificultar a rotação dos ligantes no complexo.

A Figura 2.40 apresenta a densidade de spin sobre as estruturas  $\text{Irppy}_3\text{-rot}_{fac}^-$  (A) e  $\text{Irppy}_3\text{-rot}_{fac}^-$  (B). Como se pode notar, nas estruturas distorcidas o elétron desemparelhado se encontra deslocalizado sobre os ligantes, apresentando uma menor interação com o átomo de irídio central em comparação com o que seria esperado em estruturas catiônicas. Por outro lado, a presença do anel rotacionado assegura uma maior concentração de spin sobre os demais ligantes da estrutura em relação às estruturas aniônicas simples. Ambas as características acabam por proporcionar acoplamentos hiperfinos e fatores  $g$  intermediários, compatíveis com os valores experimentais obtidos.

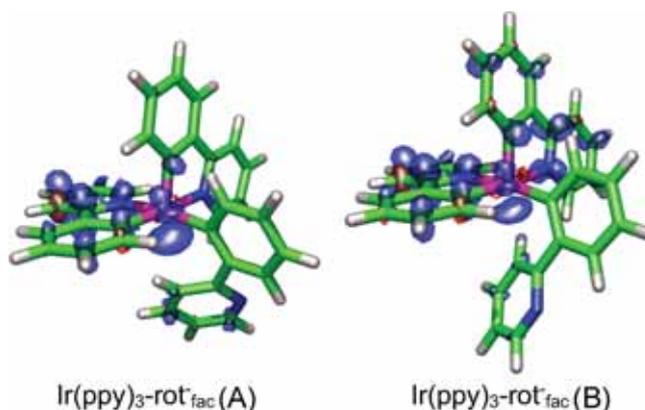


Figura 2.40: Densidade de spin sobre as espécies  $\text{Irppy}_3\text{-rot}_{fac}^-$  (A) e  $\text{Irppy}_3\text{-rot}_{fac}^-$  (B).

A formação de estruturas distorcidas penta-coordenadas (DPC), semelhantes às apresentadas na Figura 2.40, tem sido de fato discutida na literatura, sendo associada a transições não radiativas de complexos de irídio. Cálculos realizados por Treboux *et al.* e Sajoto *et al.* reforçam que tais estruturas estão associadas a estados tripleto de mais baixa energia, frequen-

temente estados tripletos centrados sobre o metal ( $^3\text{MC}$ ) (TREBOUX et al., 2007; SAJOTO et al., 2009).

Seguindo um mecanismo similar ao proposto para complexos baseados em rutênio, Wagenknecht e Ford sugeriram que conversões internas entre estados  $^3\text{MLCT}$  e  $^3\text{MC}$  (bem como estados intermediários) poderiam resultar na formação de tais estruturas distorcidas a partir da foto-excitação de complexos de irídio (WAGENKNECHT; FORD, 2011). Contudo, principalmente devido à rápida regeneração para a conformação complexada após o decaimento destes estados excitados, ainda não existem evidências diretas da existência de estruturas DPC em complexos de irídio.

A associação de espécies DPC carregadas com o espectro de RPE observado é compatível com resultados obtidos para complexos de cobalto (CARPENTER et al., 1994). De fato, espectros bastante similares foram relatados para complexos penta-coordenados de cobalto, apresentando oito transições ao invés de quatro, dado que  $I_{Co} = 7/2$ .

Apesar dos resultados obtidos sugerirem que estruturas distorcidas podem ser as responsáveis pelo sinal de RPE, a origem da carga negativa nestes sistemas não é facilmente compreendida. Complexos de irídio frequentemente apresentam menores potenciais de oxidação do que redução (KAPTURKIEWICZ; ANGULO, 2003), de modo que estruturas catiônicas são esperadas serem mais facilmente formadas do que espécies aniônicas. De fato, da análise dos níveis de energia das matrizes e dos complexos, a formação de espécies positivamente carregadas após a excitação UV mostra-se mais plausível, podendo ser atribuída à foto-dissociação de éxcitons formados nos complexos com transferência de carga para as matrizes (Figura 2.41). A formação de espécies carregadas negativamente em complexos de irídio, por outro lado, não é extensivamente discutida na literatura, apesar destas estruturas serem também consideradas estáveis nestes sistemas (KAPTURKIEWICZ; ANGULO, 2003).

Contudo, é importante ressaltar que processos tradicionais de transferência de carga devem ser considerados com certo cuidado no presente caso, uma vez que estes são baseados em conformações do estado fundamental dos complexos. De fato, transições diferenciadas são esperadas para estruturas DPC, uma vez que alterações no potencial de ionização e eletroafinidade devem ocorrer nestas estruturas. Apesar de serem ainda necessários estudos mais específicos a fim de compreender os possíveis mecanismos de transferência de carga envolvidos, algumas especulações razoáveis podem ser feitas com relação à origem dos compostos aniônicos propostos.

Dentre os mecanismos mais simples de formação de espécies aniônicas nestes sistemas, pode-se apontar a transferência de cargas intrínsecas, presentes nos polímeros, para as estruturas

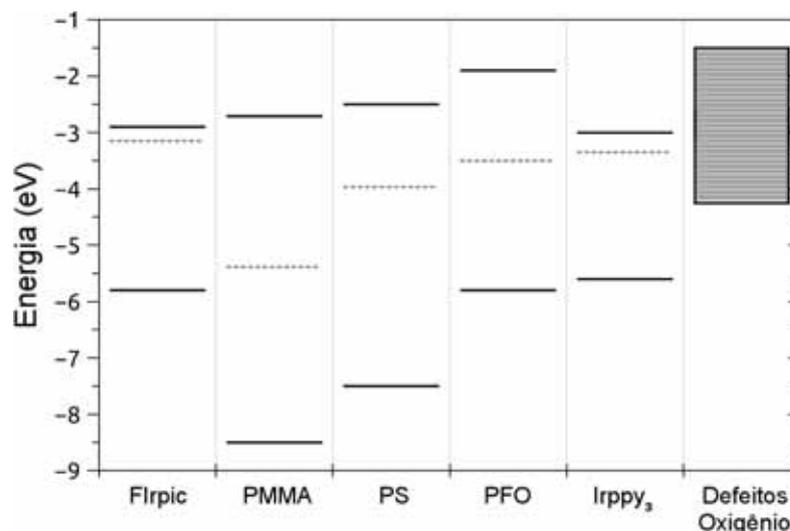


Figura 2.41: Níveis de energia dos compostos considerados. Linhas tracejadas representam níveis de energia tripletos (GRAVES, 1972; BURKHART et al., 1989; HOFBECK; YERSIN, 2010; NIU et al., 2012).

do tipo DPC dos complexos. De fato é sabido que polímeros como PMMA e PS apresentam facilidade de adquirirem cargas quando em contato com outros polímeros ou metais. Deste modo estes polímeros frequentemente apresentam cargas negativas residuais, denominadas “cripto-elétrons”, que podem levar a reações redox diferenciadas como a dedução de complexos de rutênio (LIU; BARD, 2009). Contudo, a ausência de sinais de RPE expressivos nas matrizes puras sugerem uma carga residual muito baixa nos polímeros, o que enfraquece a hipótese de simples transferência de carga matriz-complexo.

Outra informação relevante a ser considerada, com relação à formação de espécies carregadas, é a dependência do sinal de RPE com o tempo de foto-excitação. Tal característica pode estar associada tanto à formação de estruturas foto-excitadas distorcidas, como também pode sugerir a relevância de estados de *trap* no fenômeno. A existência de *traps* advindos de processos de relaxação de segmentos carregados dos polímeros é de fato relatada nas matrizes PMMA e PS (BIXBY; CORDONES; LEONE, 2012; DUKE; FABISH, 1976). Tais estados possuem grande influência nas propriedades aceitador/doador destes materiais e poderiam ser originados da presença de “cripto-elétrons”, ou mesmo devido a interações metal-polímero, nos sistemas considerados.

Neste mesmo contexto, estados de *trap* acessíveis à foto-excitação UV, também poderiam ter sua origem associada a moléculas de oxigênio e água (bem como outros complexos) adsorvidas sob a superfície dos polímeros, como apontado por Nicolai, Zhuo e colaboradores (NICOLAI et al., 2012; ZHUO et al., 2009). Outra hipótese também plausível para forma-

ção destes estados seria a incorporação de ROS sobre os polímeros, uma vez que tais espécies são esperadas da interação de oxigênio molecular com o centro metálico (DJUROVICH et al., 2007). Contudo, como se pode notar, maiores estudos são ainda necessários a fim de melhor avaliar estas considerações.

No que diz respeito a possíveis interações diretas dos complexos com ROS, cálculos preliminares foram também realizados. Para tanto, diferentes substituições foram avaliadas, supondo o ataque de espécies  $O\cdot$  e  $OH^-$  sobre os complexos. Os resultados obtidos, no entanto, não proporcionaram maiores informações com relação à origem do sinal. Em adição, conforme já discutido, a hipótese do efeito dever-se a interações de ROS com os centros não é compatível com o aumento do sinal na presença de matrizes poliméricas, principalmente nas matrizes PMMA e PS, as quais são, em geral, pouco permeáveis a oxigênio molecular.

Dado que os resultados mais compatíveis sugerem que estruturas aniônicas DPC estão associadas ao sinal de RPE observado, uma característica relevante que deve ser salientada é a origem da alteração estrutural que leva a estas conformações distorcidas. Seguindo o mecanismo anteriormente apresentado, estruturas distorcidas seriam formadas a partir da evolução não radiativa de estados tripletos  $^3MLCT$  (advindos da conversão inter-sistemas  $^1MLCT \rightarrow ^3MLCT$ ) para estados  $^3MC$ . Neste sentido, a ausência de sinais expressivos nas matrizes PFO pode ser atribuída à existência de processos que interfiram no tempo de vida (ou transição) destes estados, promovendo rotas adicionais de decaimento, concorrentes à formação de estruturas DPC. De fato, devido ao alinhamento dos estados tripletos do PFO e dos complexos considerados (Figura 2.41), processos de transferência de energia do complexo para a matriz (*guest-to-host energy transfer processes*) são esperados nestes sistemas, sendo já observados em experimentos de fotoluminescência resolvida no tempo em complexos de irídio dispersos em diferentes matrizes (KAWAMURA et al., 2005; NIU et al., 2012).

Neste mesmo contexto, a observação de sinais relativamente fracos nos sistemas FIrpic+PFO, em oposição à ausência de sinais nos sistemas Irppy<sub>3</sub>+PFO, pode ser atribuída à maior dissimilaridade entre os níveis do FIrpic e PFO, o que dificulta a interação dos estados tripletos por ressonância e reduz a difusão de éxcitons (ROTHER; KING; MONKMAN, 2006a), fazendo com que a formação de espécies DPC seja ainda um processo competitivo.

Por fim, uma última informação relevante, que reforça a hipótese de que estruturas metaestáveis estão associadas ao sinal de RPE, é o decaimento termicamente ativado da amplitude do sinal observado nos sistemas. Através dos ajustes de curvas de decaimento exponencial, duas contribuições puderam ser evidenciadas: uma de decaimento rápido, independente da temperatura, e outra de decaimento lento, dependente da temperatura. Tais componentes, em princípio,

poderiam ser atribuídas, respectivamente, a processos de transferência de carga e relaxação estrutural (com  $E_a \approx 0,3 - 0,6$  eV).

Tal interpretação é compatível com estimativas das barreiras de energia feitas por Sajoto e Wagenknecht (WAGENKNECHT; FORD, 2011; SAJOTO et al., 2009). Nesses trabalhos, a energia de ativação,  $\Delta E_{EF-DPC}$ , associada à transição do estado fundamental para estados  $^3MC-DPC$ , é estimada ser superior a 0,5 eV em complexos com alta eficiência quântica (como os compostos aqui estudados). Considerando-se a diferença de entalpia entre estruturas DPC e do estado fundamental ( $\Delta H$ ), a energia requerida para regeneração conformacional, e portanto associada à queda do sinal de RPE, pode ser estimada pela relação  $\Delta E_{DPC-EF} = \Delta E_{EF-DPC} - \Delta H$ ; o que resulta em valores entre 0,3 e 0,5 eV ao se considerar as estimativas de  $\Delta E_{EF-DPC}$  e  $\Delta H$  reportadas por Sajoto *et al.* Neste mesmo contexto, a menor barreira energética observada para o Flrpic pode ser atribuída ao fato de que complexos assimétricos apresentam menores valores de  $\Delta E_{EF-DPC}$  (SAJOTO et al., 2009).

### 2.3.4 Conclusões relativas ao tema

O estudo da origem do sinal de RPE em complexos de irídio foi realizado através de cálculos DFT. Diferentes mecanismos e formas estruturais foram investigados e discutidos.

Valores de fator  $g$  sugerem que o centro paramagnético responsável pelo sinal está associado à formação de espécies aniônicas no sistema. Por outro lado, a estimativa das possíveis interações hiperfinas apontam a possibilidade de que o defeito esteja também associado a alterações estruturais dos complexos, possivelmente estabilizadas pela presença das matrizes poliméricas.

O conjunto de parâmetros mais compatível com os dados experimentais indica que espécies distorcidas penta-coordenadas são geradas da evolução não radiativa de estados tripletos dos complexos. Tais estruturas seriam posteriormente estabilizadas pela transferência de carga das matrizes para os complexos, resultando no espectro de RPE observado.

Os resultados obtidos também sugerem que, uma vez que espécies distorcidas são formadas no material, estas podem atuar como estruturas trapeadoras de elétrons no sistema, podendo influenciar apreciavelmente relevantes propriedades de interesse destes materiais.

É importante salientar que a existência de estruturas penta-coordenadas foram apenas preditas teoricamente até o presente momento, desta forma nossos resultados sugerem que o experimentos de RPE podem caracterizar uma ferramenta poderosa para uma investigação mais profunda destes defeitos, bem como sua influência na degradação e eficiência de dispositivos baseados nestes materiais.

### ***3 Simulação e modelagem do espectro de ressonância magnética detectada eletricamente através de técnicas de transporte de carga em materiais orgânicos***

#### **3.1 Introdução**

##### **3.1.1 Ressonância magnética detectada eletricamente (RMDE)**

Apesar da ampla faixa de aplicações da técnica de RPE, discutida na Seção 2.1, seu uso na detecção de processos dependentes de spin em nanoestruturas semicondutoras é bastante limitado, principalmente devido à baixa concentração de espécies paramagnéticas nestas estruturas. De fato, a sensibilidade de espectrômetros comerciais permite a detecção de cerca de  $10^{10}$  spins, número frequentemente superior ao tipicamente encontrado em nanoestruturas. Neste sentido, a utilização de técnicas de detecção de ressonância indiretas como a Ressonância Magnética Detectada Eletricamente (RMDE), Ressonância Magnética Detectada Ópticamente (RMDO), bem como seus sucessores (pulsados e de onda contínua) mostra-se relevante (BRANDT et al., 2004).

De forma geral, a técnica de RMDE consiste em detectar a variação da condutividade elétrica de um material quando a condição de ressonância magnética eletrônica é alcançada. Trata-se de uma técnica bastante seletiva, uma vez que apenas espécies paramagnéticas que efetivamente participam do processo de condução elétrica são responsáveis pelo sinal, sendo assim ideal no estudo de processos de transporte dependentes do spin em dispositivos semicondutores.

De fato, a RMDE é uma das poucas técnicas espectroscópicas capazes de fornecer informações a nível atômico de dispositivos eletrônicos sob condições reais de funcionamento, o que ressalta sua importância tecnológica no que diz respeito à caracterização de dispositivos

emissores de luz (LEDs) e transistores.

Os processos de transporte em materiais semicondutores são normalmente acompanhados da formação/injeção de espécies paramagnéticas nos dispositivos (elétrons, buracos e/ou éxcitons tripletos). Durante o processo de condução estas espécies interagem entre si, comumente formando pares de spin acoplados, capazes de influenciar as propriedades de transporte e/ou recombinação nos dispositivos. Uma vez que transições envolvendo estes pares (denominados pares precursores) são frequentemente regidas por regras de seleção de spin, alterações mensuráveis na condutividade podem ser induzidas por condições de ressonância eletrônica, resultando no sinal de RMDE.

A Figura 3.1 ilustra o mecanismo básico associado à observação do sinal de RMDE em dispositivos baseados em materiais orgânicos e inorgânicos. No caso de materiais inorgânicos uma condução por bandas é, em geral, dominante. Contudo, estados de defeitos, tanto “profundos”, como “rasos” (*tail states*: ts), podem interferir apreciavelmente nos processos de transporte dos dispositivos. Em materiais orgânicos, por outro lado, o transporte de carga é frequentemente dominado por processos de *hopping* (do inglês salto) dos portadores entre estados localizados (moléculas ou segmentos planares no caso de polímeros).

Na Figura 3.1 são apresentados dois dos processos dependentes do spin (PDS) mais comumente relatados na literatura, o *hopping* e a recombinação dependente do spin. Consideremos, por exemplo, o transporte no dispositivo orgânico para exemplificação. Neste material o transporte de carga ocorre por meio do *hopping* de portadores entre estados localizados próximos, energética e espacialmente. Na presença de um campo elétrico externo, os portadores apresentam uma direção preferencial de *hopping*, contudo uma vez que um estado de baixa energia é ocupado com uma carga, a possibilidade de outro portador ocupar o mesmo sítio estará associada à orientação de spin dos portadores envolvidos. No caso de materiais com baixo acoplamento spin-órbita (como a maioria dos compostos orgânicos), a transição será proibida se os portadores possuírem o mesmo estado de spin. Neste caso a segunda carga só poderá ocupar o referido sítio se um dos portadores tiver o seu spin alterado, o que pode ocorrer de forma espontânea, através do processo de relaxação spin-rede, ou induzida pela ressonância eletrônica. Uma vez que a transição funciona como um desbloqueio do caminho seguido pelos portadores, ela promove uma alteração mensurável na corrente do dispositivo, de modo que é possível detectar o fenômeno de ressonância através da resposta elétrica do mesmo. Um mecanismo similar é observado no caso da recombinação.

Diferentes PDSs, envolvendo distintos pares precursores, têm sido propostos ocorrerem em dispositivos reais. Dentre eles estão: a formação de bipólarons dependente do spin (BEH-

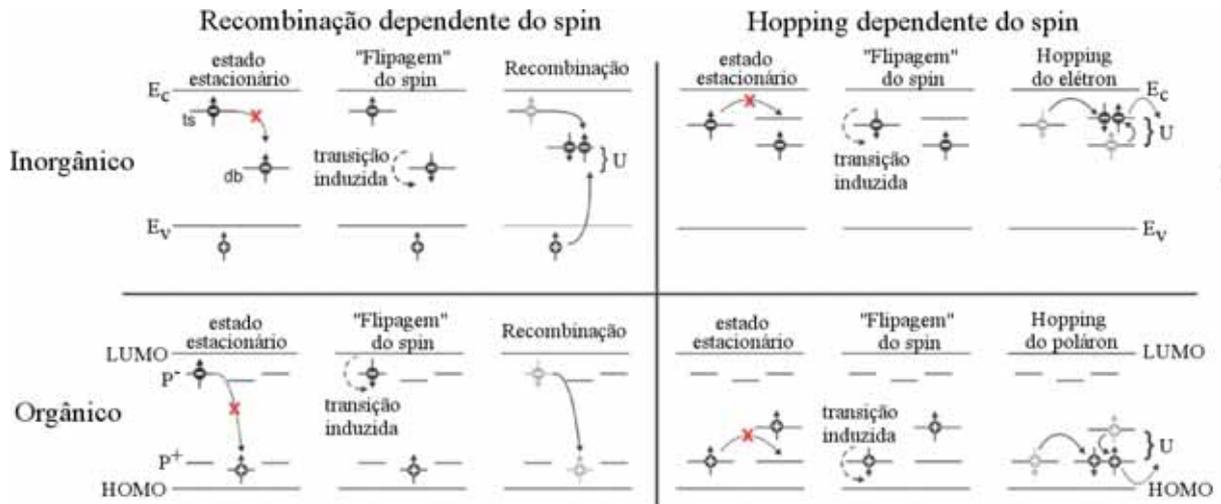


Figura 3.1: Processo de recombinação e *hopping* dependentes do spin em materiais orgânicos e inorgânicos. O parâmetro  $U$  define a “penalização” de energia devida à formação de sítios duplamente ocupados (adaptação de (SCHNEGG et al., 2012)).

RENDS et al., 2010; BOBBERT et al., 2007), formação de éxcitons dependente do spin (WOHLGENANT; VARDENY, 2003), reações carga-triplete (SONG et al., 2010; SHAO et al., 2013), e aniquilação tripleto-triplete (SHAO et al., 2013; LIU et al., 2009). Uma vez que estes processos envolvem pares precursores compostos de diferentes parceiros (elétron-buraco, buraco-buraco, elétron-elétron, portador-éxciton, éxciton-éxciton) que se encontram em distintos ambientes químicos, e possuem diferentes acoplamentos spin-rede, espera-se que os mesmos apresentem tempos de resposta e características espectroscópicas variados. Deste modo o espectro de RMDE pode ser considerado uma combinação das respostas de distintos sistemas de spin.

### 3.1.2 Modelos associados à ressonância magnética detectada eletricamente

Vários modelos foram propostos a fim de descrever o mecanismo responsável pelo sinal de RMDE, dentre eles, duas abordagens principais são historicamente importantes: *i*) o modelo de Lepine (LEPINE, 1972) e *ii*) o modelo de Kaplan-Solomon-Mott (KSM) (KAPLAN; SOLOMON; MOTT, 1978).

Em seu artigo sobre a recombinação dependente do spin em defeitos de superfície de silício cristalino, Lepine propõe um primeiro modelo quantitativo para a descrição da intensidade do sinal de RMDE. Neste modelo a variação da condutividade é interpretada em termos da polarização das espécies de spin participantes do processo.

A aplicação de um campo externo  $B$ , na condição de equilíbrio térmico, induz uma diferença na população dos estados de spin dada por:

$$\frac{N_{\uparrow}}{N_{\downarrow}} = \exp \left[ -\frac{E_{\uparrow} - E_{\downarrow}}{k_B T} \right] = \exp \left[ -\frac{g\mu_B B}{k_B T} \right], \quad (3.1)$$

onde  $N_{\uparrow(\downarrow)}$  representa a população de spin *up* (*down*),  $E_{\uparrow(\downarrow)}$  representa a energia associada ao estado de spin *up* (*down*),  $\mu_B$  representa o magnéton de Bohr,  $k_B$  a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura.

No limite de  $\frac{g\mu_B B}{k_B T} \ll 1$ , a qual é uma condição experimental típica, a Equação (3.1) pode ser aproximada por:

$$\frac{N_{\uparrow}}{N_{\downarrow}} = 1 - \frac{g\mu_B B}{k_B T}. \quad (3.2)$$

Lepine propôs, que a polarização de spin,  $P = N_{\uparrow}/N_{\downarrow}$ , dos portadores de carga do sistema (elétrons e buracos) está diretamente relacionada à concentração de estados singletos elétron/buraco e, deste modo, à fotocondutividade das amostras. Ele estimou que, num dado campo magnético  $B$  e temperatura  $T$ , a concentração relativa de estados de spin-singlete seria reduzida do valor 1/4 (esperada para  $B = 0$ ) para  $1/4 - P_e P_b$ , sendo  $P_i$  a polarização de spin dos portadores de carga ( $e$ :elétrons e  $b$ : buracos). Deste modo, quando a condição de ressonância fosse alcançada, esta polarização inicial seria eliminada, promovendo uma redução da fotocondutividade da amostra (LEPINE, 1972; BRANDT et al., 2004).

Considerando a aproximação apresentada na Equação (3.2), Lepine sugeriu que a variação da condutividade das amostras, na condição de ressonância, poderia então ser estimada por:

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} \sim - \left( \frac{h\nu_0}{k_B T} \right)^2. \quad (3.3)$$

De fato, resultados obtidos para o silício cristalino apresentaram boa concordância com os dados experimentais. Contudo, em amostras de semicondutores amorfos (a-Si e  $C_{60}$ ), grandes desvios dos valores previstos foram observados. Em particular, tomando-se valores experimentais típicos, o modelo prevê uma amplitude de sinal bastante inferior à observada para estes materiais, bem como prevê uma dependência do sinal com o quadrado do campo magnético e da temperatura, a qual não foi também observada experimentalmente (BRANDT et al., 2004).

Neste sentido, visando melhor descrever o efeito, diversos modelos foram posteriormente propostos. Dentre eles o modelo KSM, e seus posteriores refinamentos, têm possibilitado uma melhor compreensão do fenômeno. Kaplan, Solomon e Mott sugeriram que, para uma melhor descrição de processos de recombinação dependentes de spin, apenas a interação entre os pares

envolvidos na recombinação deveria ser considerada. Deste modo a dependência do campo e temperatura assumiria um papel secundário no efeito (KAPLAN; SOLOMON; MOTT, 1978; BRANDT et al., 2004).

A Figura 3.2 ilustra a ideia na qual o modelo KSM se baseia. Anteriormente à ocorrência de uma dada transição (recombinação, no caso apresentado), um par precursor envolvendo portadores em diferentes estados é formado pela captura de um portador pelo estado  $i$ . A transição entre os estados  $i$  e  $j$ , apresenta uma dependência com a configuração de spin dos portadores que formam o par, de modo que transições envolvendo estados singletos são permitidas, enquanto que transições envolvendo estados tripletos são, *a priori*, proibidas. Adicionalmente à transição entre os estados, o par formado pode também ser dissociado após um tempo característico  $\tau_d$ .

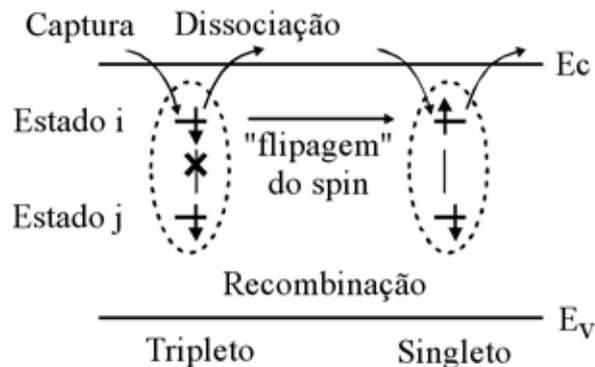


Figura 3.2: Processo de recombinação dependente do spin (adaptação de (BRANDT et al., 2004)).

Transições permitidas são esperadas ocorrerem com um tempo característico  $\tau$ , reduzindo a densidade de pares singletos com relação aos pares tripletos no estado de equilíbrio do sistema. Transições entre estados tripletos, por sua vez, só são possíveis mediante a alteração da configuração de spin de um dos portadores; seja por transições espontâneas, relacionadas a processos de relaxação spin-rede, ou devido a processos induzidos, como por exemplo, a absorção de micro-ondas na condição de RPE. Deste modo, o desequilíbrio inicial entre as populações de pares singletos e tripletos é reduzido (ou mesmo anulado) quando a condição de ressonância é atingida, alterando a condutividade relativa do sistema.

Considerando aproximações clássicas, Kaplan, Solomon e Mott foram capazes de explicar a ausência de uma dependência explícita da intensidade do sinal com a temperatura e a frequência de micro-ondas, bem como a observação de sinais mais intensos, compatíveis com dados experimentais (KAPLAN; SOLOMON; MOTT, 1978).

Dentre os trabalhos que sucederam à proposição do modelo KSM, é importante ressaltar

os desenvolvimentos propostos por L'vov (L'VOV; MIMA; TRETIAK, 1982; BARABANOV; TRETIAK; L'VOV, 1996) e Haberkorn (HABERKORN; DIETZ, 1980) que permitiram a descrição do modelo sugerido através de uma abordagem quântica. Tal abordagem baseia-se na solução das equações de Liouville e tem sido seguida por diversos outros trabalhos, visando a descrição do sinal de RMDE (BARABANOV; TRETIAK; L'VOV, 1996; BARABANOV; LVOV; TRETIAK, 1998; FUKUI et al., 2001; BARABANOV; HOROSHOK, 2007; LEE et al., 2012). No entanto, apesar de tais modelos permitirem avaliar processos microscópicos dependentes do spin, envolvidos na resposta dos sistemas, eles são, em geral, bastante complexos e apresentam um elevado número de parâmetros de ajuste. Tais características tornam difícil a sua aplicação em situações práticas na determinação de parâmetros espectroscópicos.

### 3.1.3 Detecção sensível à fase em experimentos de RMDE

Dada a baixa intensidade das mudanças relativas promovidas pelos diferentes PDS, técnicas de detecção sensível à fase são comumente empregadas na aquisição de dados de RMDE. Através de uma fonte externa, o sinal de excitação da amostra (micro-onda ou campo magnético) é modulado com uma componente AC de baixa intensidade e frequência específica,  $f_{mod}$ . A resposta elétrica do sistema, detectada através de um amplificador *Lock-in*, é então suposta estar modulada com a mesma frequência, sobreposta a ruídos externos de frequências aleatórias. A fim de eliminar o ruído, ou ao menos reduzi-lo, a técnica de detecção sensível à fase é então empregada. A Figura 3.3 sumariza as operações realizadas.

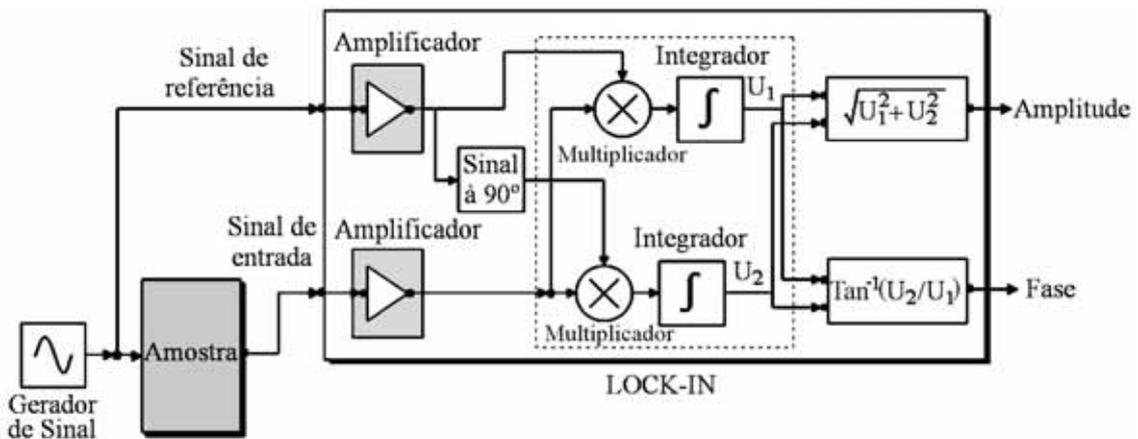


Figura 3.3: Representação esquemática da operação realizada em um amplificador *Lock-in* de dois canais para detecção sensível à fase.

Em amplificadores *Lock-in* com detecção simultânea em dois canais, como o apresentado na Figura 3.3, o sinal de saída da amostra é dividido em duas componentes,  $X$  e  $Y$ . No canal  $X$

o sinal da amostra é multiplicado pelo sinal de referência (com frequência  $f_{mod}$ ), enquanto que no canal  $Y$  ele é multiplicado por um sinal defasado em  $90^\circ$  com a referência. Ambos os sinais resultantes são então integrados num intervalo de tempo característico,  $\tau$  (tipicamente múltiplo do período de oscilação da referência), de modo que ruídos com frequências randômicas são eliminados.

Devido à multiplicação de sinais realizada, o valor resultante da integração em  $X$  e  $Y$  depende da fase relativa do sinal da amostra com relação ao sinal de referência. Desta forma, projeções em fase (IP: *in-phase*) e fora de fase (OP: *out-of-phase*) do sinal da amostra, com relação à referência, são respectivamente obtidas nos canais  $X$  e  $Y$ . Em amplificadores com apenas um canal de detecção, apenas a componente  $X$  é avaliada.

Conforme o que foi acima discutido, o sinal de RMDE pode ser considerado como um vetor com componentes que representam as projeções IP e OP com uma referência. Em problemas práticos, no entanto, efeitos capacitivos, tanto do circuito, como das amostras analisadas, acabam por resultar numa defasagem do sinal como um todo em relação à referência empregada, sendo comum realizar-se uma rotação do eixo de coordenadas a fim de minimizar (ou zerar) o sinal em um dos canais (ou maximizar o sinal em  $X$ ). Tal operação é ilustrada na Figura 3.4.

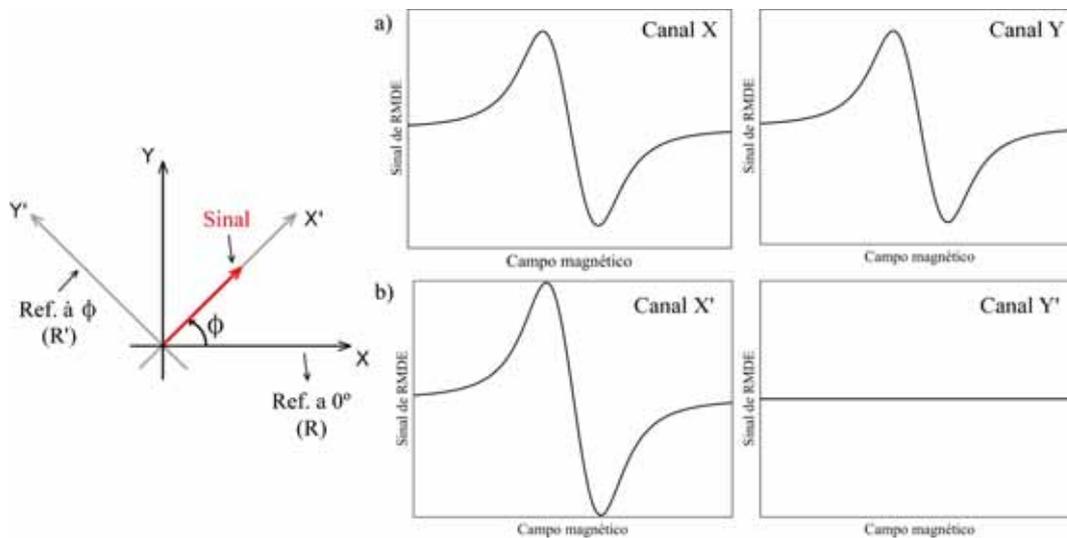


Figura 3.4: Rotação do ângulo de detecção e consequente redução da projeção do sinal em  $Y$ . a) Sinais obtidos nos canais  $X$  e  $Y$  considerando-se o referencial  $R$ ; b) Sinais obtidos nos canais  $X'$  e  $Y'$  considerando-se o referencial  $R'$ .

Conforme ilustrado, a rotação do eixo de coordenadas seria capaz de projetar todo o sinal obtido em apenas um canal, zerando, por exemplo, a componente em  $Y$ . No entanto, conforme já discutido, o sinal de RMDE é formado pela sobreposição da resposta de diferentes PDSs, os quais geralmente apresentam distintos tempos de resposta e, deste modo, diferentes fases

relativas, impossibilitando assim que todo o sinal de RMDE seja projetado em apenas um dos canais.

De fato, uma vez que cada processo envolve pelo menos dois spins, um sinal composto por mais do que uma única fase pode ser esperado de apenas um único PDS. Neste caso, diferentes fases relativas podem advir de características espectroscópicas distintas de cada um dos entes ressonantes que compõem o par de spin associado ao PDS, como, por exemplo, elétrons e buracos respondendo com fases diferentes no processo de recombinação. Dada a dificuldade de se definir qual a situação exata ocorrendo em cada sistema, na presente tese será considerada a expressão linhas ressonantes (LR) para descrever a resposta de entes ressonantes com fases diferentes (PDSs ou componentes do par de spins).

Ao mesmo tempo em que tal característica torna difícil a determinação inequívoca de qual processo é responsável pelo sinal, o emprego da técnica de detecção sensível à fase permite, em princípio, distinguir LRs respondendo com diferentes fases ao sinal modulado. Para tanto considera-se a análise de sinais não nulos próximos a  $90^\circ$  com a referência. As Figuras 3.5 e 3.6 ilustram a forma como esta análise é realizada em um sinal hipotético, composto da sobreposição da resposta de duas LRs com fases distintas entre si. Através da rotação de eixo de coordenadas pode-se definir a fase da LR1 como a referência, de modo que o sinal em  $90^\circ$  carregue informações relativas somente com relação à LR2, permitindo a análise de suas propriedades espectroscópicas com maior precisão.

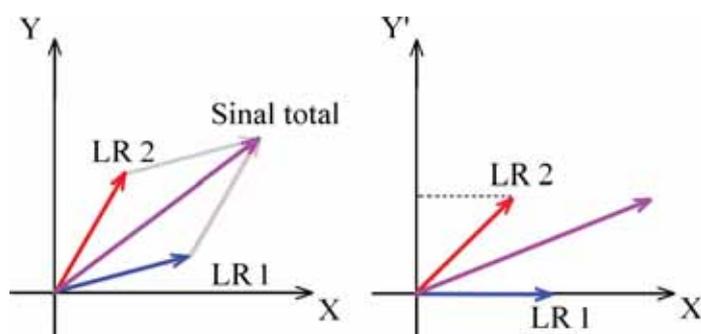


Figura 3.5: Representação esquemática do sinal de RMDE oriundo de duas LRs respondendo com diferentes fases à modulação.

Dersch e colaboradores (DERSCH; SCHWEITZER; STUKE, 1983) apresentaram uma das primeiras tentativas de se explorar a análise da fase do sinal RMDE, a fim de obter informações físicas relevantes em amostras de silício amorfo. Ajustando-se a fase de detecção (com relação ao sinal principal da amostra) eles puderam identificar e isolar a resposta de dois processos distintos de transporte e recombinação, permitindo estimar características espectroscópicas de cada PDS separadamente (Figura 3.6). Após este trabalho pioneiro, vários outros grupos de

pesquisa exploraram tal técnica a fim de extrair maiores (e potencialmente melhores) informações físicas de experimentos de RMDE (GRAEFF et al., 2005; SATO; YOKOYAMA; OHYA, 2006; SCHAEFER et al., 2009; GÓMEZ et al., 2012).

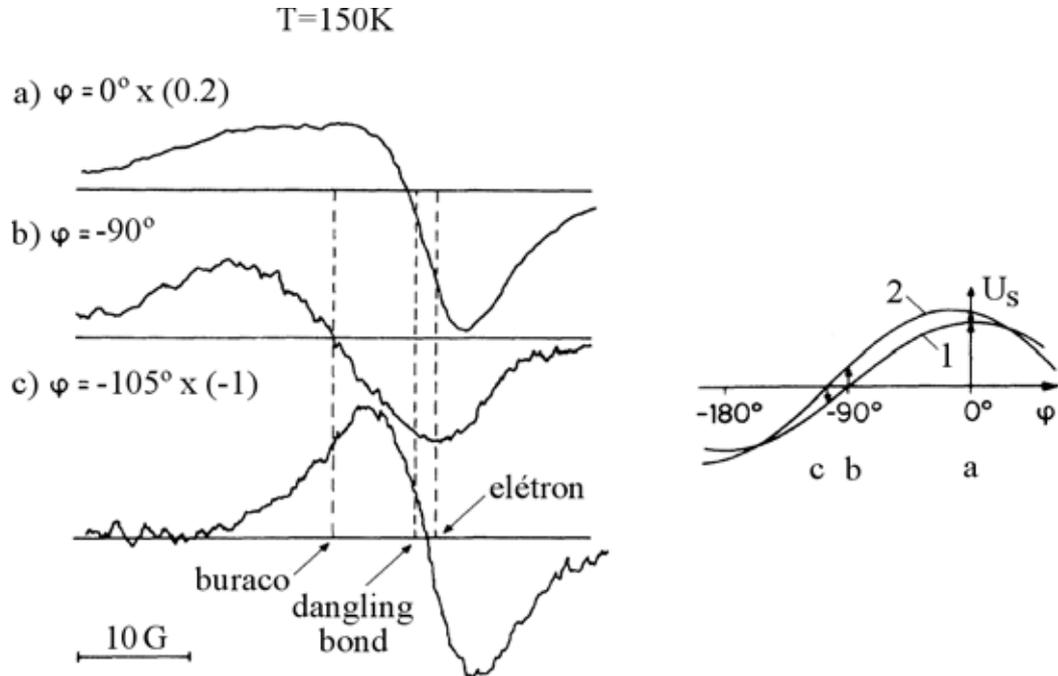


Figura 3.6: Resultado obtido por Dersch *et al.* para amostras de silício amorfo. Note-se que o sinal obtido a  $0^\circ$ , com relação à referência, é claramente composto por mais de uma componente. A análise do sinal em ângulos de detecção próximos a  $90^\circ$  permite a separação de pelo menos duas componentes, atribuídas ao tunelamento de elétrons trapeados em estados de cauda (*tail states*) para os defeitos profundos (*dangling bonds*) e à termalização de buracos presentes em estados de cauda para estados *dangling bonds* duplamente ocupados.

Outro trabalho importante, com relação à investigação dos processos físicos relacionados à fase de resposta obtida em experimentos de RMDO e RMDE, foi recentemente realizado por Lee *et al.* (LEE et al., 2012). Neste trabalho a intensidade relativa das componentes IP e OP do sinal de RMDE (com relação à modulação de micro-ondas) foram avaliadas, utilizando-se soluções exatas de equações de taxa. Demonstrou-se que a fase de resposta do dispositivo é fortemente dependente de taxas de transição dos pares de spin, bem como de parâmetros experimentais utilizados durante a aquisição dos dados.

Apesar do modelo desenvolvido por Lee *et al.* (LEE et al., 2012) ser capaz de descrever processos microscópicos envolvidos na resposta dos dispositivos à modulação, não estava no escopo deste trabalho explorar detalhes acerca de qual a influência da existência de diferentes LRs na forma de linha do sinal de RMDE.

Visando avaliar tais características, Wimbauer e colaboradores propuseram uma modelo

baseado em circuitos equivalentes (WIMBAUER et al., 1998). Neste trabalho, um circuito RC, composto por dois foto-resistores respondendo com diferentes fases a uma excitação de luz modulada, foi utilizado para avaliar algumas características essenciais do espectro de RMDE de dispositivos inorgânicos multicamada. No entanto, não se procurou avaliar detalhes com relação às formas de linha esperadas e a sua dependência com a frequência de modulação e parâmetros de circuito.

Neste sentido, no presente capítulo buscou-se propor formas alternativas de simular o sinal de RMDE, de fácil implementação e que permitissem avaliar características intrínsecas da técnica, como efeitos de modulação nas formas de linha do sinal em diferentes fases de detecção. Para tanto, uma extensão da abordagem de circuito equivalente apresentada por Wimbauer (WIMBAUER et al., 1998) foi proposta. Em adição, buscou-se também avaliar a possibilidade de descrever os processos envolvidos na RMDE, através de métodos de simulação de transporte de carga comumente empregados em dispositivos orgânicos (TESSLER et al., 2009; KNAPP, 2013). Em especial equações de *Drift-Diffusion* e perturbações sinusoidais de baixa amplitude (*small signal analysis*) foram empregadas na análise de fase de sinal de RMDE em um dispositivo modelo de uma camada.

### **3.1.4 Modelagem de processos de transporte de carga em materiais orgânicos**

Diferentes abordagens podem ser empregadas na simulação das propriedades de transporte de dispositivos orgânicos tridimensionais (HOLST, 2010), dentre elas três principais técnicas são, *a priori*, de maior importância:

- i)** Monte Carlo Cinético (MCC), também conhecido como Monte Carlo Dinâmico;
- ii)** Equação mestre (EM);
- iii)** Métodos percolativos (MP).

Devido ao alto grau de desordem espacial e energética encontrado em dispositivos orgânicos, uma alta densidade de estados localizados é esperada ao longo do material, o que impede que o processo de transporte ocorra de forma similar ao observado em materiais cristalinos. Nestes materiais o transporte de carga pode ser considerado como uma sequência de “saltos” de portadores de carga de sítios ocupados para sítios desocupados, guiados pela configuração energética do sistema (HOLST, 2010; TESSLER et al., 2009).

Desta forma, geralmente, o transporte em materiais orgânicos é simulado considerando-se uma rede de pontos tridimensionais (sítios) que representam moléculas ou sub-segmentos planares de polímeros que compõem o dispositivo. O processo de *hopping* (salto em inglês) entre os sítios estabelece então o transporte de carga no material. Existem diferentes formas de avaliar a probabilidade de *hopping* entre estes estados, dentre as mais utilizadas podemos destacar a proposta por Miller e Abrahams (MILLER; ABRAHAMS, 1960):

$$W_{i,j} = v_0 \exp\left[-2\alpha|\vec{R}_{ij}| - \frac{E_j - E_i - e\vec{F} \cdot \vec{R}_{ij}}{k_B T}\right], \quad E_j \geq E_i + e\vec{F} \cdot \vec{R}_{ij}; \quad (3.4)$$

$$W_{i,j} = v_0 \exp[-2\alpha|\vec{R}_{ij}|], \quad E_j < E_i + e\vec{F} \cdot \vec{R}_{ij},$$

onde  $i$  e  $j$  representam sítios da rede;  $W_{i,j}$  representa a taxa de *hopping* de um portador do sítio  $i$  para o sítio  $j$ ;  $v_0$  representa a taxa de *hopping* intrínseca, associada à frequência de tentativas de saltos, própria do tipo de material em estudo;  $\alpha$  representa o inverso do decaimento da função de onda com a distância entre os sítios;  $\vec{R}_{ij}$  representa o vetor que liga os sítios  $i$  e  $j$ ;  $k_B$  representa a constante de Boltzmann;  $T$  a temperatura do sistema;  $E_k$  a energia do sítio  $k$  e  $e\vec{F} \cdot \vec{R}_{ij}$  representa a contribuição energética do campo elétrico externo aplicado.

De modo geral os métodos acima apontados descrevem como os sítios são ocupados e como a probabilidade de ocupação de cada sítio é alterada a cada passo da simulação. Uma breve descrição de cada método é dada abaixo:

- **Monte Carlo Cinético (MCC):** O método Monte Carlo engloba uma ampla classe de algoritmos no qual conjuntos de eventos são avaliados por amostragem aleatória. Como frequentemente este conjunto de eventos muda dinamicamente após cada passo de amostragem, métodos que permitam acompanhar a evolução temporal do sistema devem ser utilizados na simulação de processos de transporte e recombinação em materiais orgânicos. Neste contexto insere-se o método MCC. O método MCC é uma extensão do Monte Carlo básico, que permite o estudo da evolução de um sistema com o tempo. No MCC, primeiramente define-se aleatoriamente valores de  $E_k$  para cada sítio (distribuição Gaussiana em torno da energia de HOMO e LUMO dos materiais). Define-se então todos os possíveis eventos considerados, como, por exemplo, *hopping* de elétrons e buracos, recombinação, dissociação de éxcitons, etc. De posse dos valores de  $W_{ij}$  define-se uma lista de eventos, os quais são escolhidos randomicamente com probabilidade:

$$P_{ij} = \frac{W_{ij}}{\sum_{kl} W_{kl}}. \quad (3.5)$$

A cada passo, um tempo de espera  $\tau$  é atribuído ao evento realizado e acrescido ao tempo total da simulação.

$$\tau = -\frac{1}{W_{tot}} \ln(n_{ran}), \quad \text{sendo } W_{tot} = \sum_{kl} W_{kl}, \quad (3.6)$$

onde  $n_{ran}$  é um número tomado aleatoriamente entre 0 e 1 (HOLST, 2010; MENG et al., 2010).

- **Equação Mestre (EM):** Neste método busca-se descrever a evolução temporal da probabilidade de ocupação de sítios através da solução de equações diferenciais de taxas. Neste contexto, a equação mestre é definida por:

$$\frac{dp_i}{dt} = -\sum_{j \neq i} [W_{ij} p_i (1 - p_j) - W_{ji} p_j (1 - p_i)] \quad (3.7)$$

onde  $p_k$  representa a probabilidade de ocupação do sítio  $k$  e  $W_{kl}$  a probabilidade de transição do sítio  $k$  para o sítio  $l$ . O termo  $(1 - p_k)$  está associado ao fato de duas cargas iguais não poderem ocupar o mesmo sítio ao mesmo tempo. No estudo de propriedades do estado estacionário tem-se que  $\frac{dp_i}{dt} = 0$ , esta equação é então solucionável através de métodos iterativos, e propriedades relevantes, como mobilidade e corrente, são obtidas após a convergência (HOLST, 2010; TESSLER et al., 2009).

- **Métodos percolativos (MP):** Em métodos percolativos procura-se substituir o problema de *hopping* de portadores de carga por uma rede de resistores tridimensional. Desta forma, as taxas de transição  $W_{ij}$  são substituídas por resistências equivalentes, de modo que a condutância  $G_{ij}$ , associada à transição de um sítio  $i$  para um sítio  $j$ , é dada por:

$$G_{ij} \approx \frac{qV_0}{k_B T} \cdot \exp(-2\alpha |\vec{R}_{ij}|) \cdot \exp\left(-\frac{|E_j - E_F| + |E_i - E_F| + |E_j - E_i|}{2k_B T}\right) \quad (3.8)$$

sendo  $q$  a carga do carregador e  $E_F$  a energia de Fermi. As demais variáveis possuem o mesmo significado anteriormente apresentado.

Uma vez gerada a rede, define-se um valor crítico de condutância  $G_c$ , que governa a condutividade do sistema. Desta forma, apenas caminhos com valores de condutância maiores, ou iguais a  $G_c$ , participam efetivamente do processo de transporte de carga (TESSLER et al., 2009; BARANOVSKII et al., 2002).

Apesar de permitirem a modelagem de processos microscópicos de transporte e recombinação de portadores de forma muito similar ao que é esperado em dispositivos reais, os métodos

tridimensionais acima apresentados são, em geral, computacionalmente dispendiosos. Neste contexto, a fim de reduzir o tempo de cálculo necessário e dinamizar a análise de propriedades básicas de dispositivos orgânicos, métodos unidimensionais simplificados são de grande interesse. Dentre estas aproximações, equações clássicas, derivadas da equação de transporte de Boltzmann são as mais utilizadas. Em especial a Equação de *Drift-Diffusion* (EDD) unidimensional, e suas posteriores extensões, têm sido empregada com sucesso na descrição de dispositivos orgânicos (MENSFOORT; COEHOORN, 2008; SZYMANSKI et al., 2012; KNAPP, 2013).

De modo geral, nesta aproximação busca-se resolver concomitantemente o conjunto de equações de Poisson e Continuidade, a fim de se obter o perfil da densidade de portadores e distribuição do campo elétrico ao longo do dispositivo (bem como outras grandezas correlacionadas). Para tanto, o sistema é discretizado e características físicas, como constante dielétrica e parâmetros de mobilidade, são tomadas como valores médios, associados a diferentes secções transversais dos dispositivos (para maiores detalhes vide Seção 3.2.2). Através da solução das EDDs pode-se, então, estimar características como a densidade de corrente elétrica e perfis de recombinação.

Outra aproximação simplificada, também empregada na simulação de dispositivos orgânicos, é a abordagem de circuito equivalente (CE). Dentro desta abordagem, características microscópicas envolvidas no processo de transporte não são consideradas. Desta forma o dispositivo é descrito pela associação de diferentes elementos de circuito, tipicamente elementos resistivos e capacitivos. Circuitos equivalentes são comumente utilizados para a análise de espectros de impedância de dispositivos de junção dupla ou múltipla, tais como diodos emissores de luz (LEDs), LEDs orgânicos (OLEDs) e células solares (BRÜTTING; BERLEB; MÜCKL, 2001; BISQUERT, 2011; FABREGAT-SANTIAGO et al., 2011; BURTONE et al., 2013). Trata-se de uma forma simples e eficiente de se obter informações físicas relevantes dos sistemas em estudo sem, contudo, visar uma completa compreensão dos processos microscópicos envolvidos. Apesar de muitas características dos dispositivos poderem ser simuladas por esta aproximação, vale ressaltar que o dispositivo em estudo não se trata efetivamente de uma associação de elementos de circuito lineares, de modo que desvios consideráveis podem ser observados em diferentes regimes, o que sugere que tal aproximação seja empregada tomando-se os devidos cuidados de interpretação dos resultados.

No presente trabalho, optou-se por se empregar aproximações baseadas na EDD e CE na análise de características do espectro de RMDE, as quais serão melhor discutidas na Seção 3.2. Tal escolha deveu-se principalmente a problemas técnicos, intrínsecos dos métodos tridimen-

sionais acima apontados, que dificultavam (ou inviabilizaram) o seu uso na descrição do sinal que se pretende simular.

## 3.2 Metodologia

Em geral quatro diferentes tempos característicos devem ser considerados visando à simulação do sinal de RMDE: *i*) tempo entre transições microscópicas (em especial *hopping*, recombinação e relaxação de spin) da ordem de ns; *ii*) tempo associado ao período da modulação empregada, tipicamente entre  $10^{-1}$  e  $10^{-4}$  s; *iii*) tempo de varredura do campo magnético, tipicamente entre 60 e 120 s; além do tempo de resposta do dispositivo, o qual depende parametricamente da condição *i*). Como se pode observar, os domínios são bem diversificados, o que dificulta a descrição apropriada e a análise de fase do sinal de interesse.

De fato, numa primeira etapa dos estudos aqui descritos, cálculos preliminares foram realizados empregando-se métodos tridimensionais como o MCC. Contudo, devido principalmente aos diferentes domínios de tempo acima descritos, resultados pouco significativos foram obtidos. Além disso, o tempo computacional necessário foi extremamente superior aos demais, mesmo considerando-se sistemas relativamente pequenos (10x10x10 sítios com condições periódicas de contorno).

Uma abordagem empregando-se a aproximação de EM, apesar de ser computacionalmente mais acessível, impõe restrições aos PDS que podem ser avaliados. Tal abordagem permite apenas a descrição de dispositivos unipolares (com apenas um portador), sendo impossível (ou, pelo menos, bastante difícil) considerar a recombinação de portadores de forma correta; restrição esta também observada nos MPs. Assim sendo, abordagens mais simples, focadas na resposta elétrica dos dispositivos, foram escolhidas.

### 3.2.1 Circuito equivalente (CE)

Dentro da abordagem de CE proposta neste trabalho, tanto a amostra em estudo, como o circuito de medida, foram considerados a fim de simular o espectro de RMDE. A Figura 3.7 ilustra a representação esquemática do circuito equivalente proposto.

Neste esquema,  $R_m$  representa a resistência associada em série com a amostra (resistência de medida), empregada a fim de avaliar experimentalmente a mudança na condutividade dos dispositivos a serem estudados.  $C_m$  representa a capacitância do circuito de medida, relativa principalmente aos cabos e conexões.  $V_0$  representa a fonte externa de tensão DC e  $V_m$

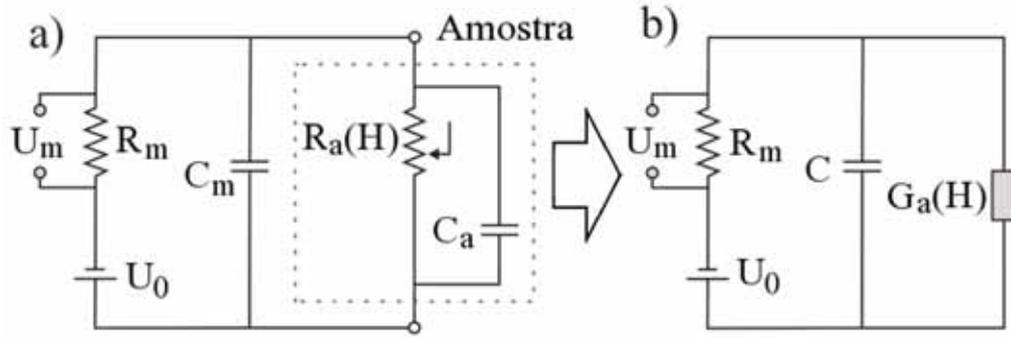


Figura 3.7: a) Circuito equivalente proposto para a análise do sinal de RMDE; b) Simplificação empregada para a solução do circuito.

representa o voltímetro de medida (entrada do *Lock-in*) responsável pela aquisição dos dados relativos ao sinal de RMDE. A amostra foi aproximada por uma associação de componentes resistivos e capacitivos, representados por  $R_a$  e  $C_a$ .

Uma vez que a separação das contribuições de  $C_m$  e  $C_a$  é bastante difícil, apenas uma capacitância equivalente,  $C = C_m + C_a$ , foi de fato considerada nos cálculos, de modo que o circuito avaliado é melhor descrito na Figura 3.7b. Além disso, visando melhor descrever a variação da condutividade da amostra, optou-se por se considerar a condutância,  $G_a = \frac{1}{R_a}$ , ao invés da resistência.

A resposta induzida pela condição de RPE foi descrita estabelecendo-se uma dependência do elemento resistivo,  $R_a$  (ou  $G_a$ ), com o campo magnético externo,  $H$ . Desta forma,  $G_a(H)$  foi tomada como a combinação de uma componente constante  $G_a^0$ , responsável pela corrente DC observada, e de uma componente dependente de  $H$ ,  $\Delta G_a^i(H)$ , associada à variação da condutividade da amostra devido a diferentes LRs:

$$G_a(H) = G_a^0 + \Delta G_a^{LR\ 01}(H) + \Delta G_a^{LR\ 02}(H) + \dots \quad (3.9)$$

As formas funcionais de  $\Delta G_a^i$  foram descritas por uma média ponderada de funções Gaussiana e Lorentziana centradas sobre o mesmo campo central (campo ressonante,  $H_{res}$ ) e com mesma largura à meia altura ( $\Delta H_{1/2}$ ), dada por:

$$\Delta G_a^i = \Delta G_{a0}^i \left[ \alpha_i \left( 2^{-4\Omega_i^2} \right) + (1 - \alpha_i) \left( \frac{1}{1 + 4\Omega_i^2} \right) \right], \quad (3.10)$$

onde

$$\Omega_i = \frac{H - H_{res}^i}{\Delta H_{1/2}^i}, \quad (3.11)$$

sendo que  $\alpha_i$  define o peso das componentes Gaussiana e Lorentziana de  $\Delta G_a^i$ ; e  $\Delta G_{a0}^i$  representa a variação máxima na condutância observada na  $i$ -ésima LR.

O uso de funções Gaussianas e Lorentzianas, bem como sua média ponderada (também denominadas funções pseudo-Voigts), é bastante comum na descrição da resposta de RPE de compostos (WEIL; BOLTON, 2007). Formas de linha Lorentzianas devem-se a LRs determinadas por processos de relaxação, sendo observadas principalmente em sistemas com baixa concentração de espécies paramagnéticas, e onde não há grande influência de interações hiperfinas no espectro. Por outro lado, linhas Gaussianas são geralmente observadas em sistemas onde há a sobreposição de muitas componentes ressonantes com características similares.

A fim de considerar efeitos de modulação e de varredura do campo magnético externo, uma dependência temporal de  $H$  foi considerada.  $H(t)$  foi então representado pela soma de uma componente linear ( $H_L$ ) e outra componente modulada ( $H_{mod}$ ), de modo que:

$$H_L(t) = H_i + \left[ \frac{H_f - H_i}{\Delta t} \right] t,$$

$$H_{mod}(t) = \Delta H_{mod}^0 \cos(2\pi f_{mod}t + \phi_i), \quad (3.12)$$

$$H(t) = H_L(t) + H_{mod}(t),$$

onde  $H_i$  e  $H_f$  delimitam, respectivamente, os valores inicial e final do campo magnético externo varrido;  $\Delta t$  representa o intervalo de tempo no qual a varredura é realizada;  $\Delta H_{mod}^0$ ,  $f_{mod}$  e  $\phi_i$  representam respectivamente a amplitude, a frequência e a fase relativa de modulação do campo magnético. Ao ser inserido na Equações 3.12, 3.11, 3.10 e 3.9,  $\phi_i$  carrega informação acerca da diferença de fase entre a modulação e a resposta da  $i$ -ésima LR.

A Figura 3.8 ilustra o efeito da modulação no sinal a ser simulado. Note-se que, após o ponto de máximo da curva, o sinal modulado passa a apresentar uma defasagem de  $180^\circ$  com a modulação, o que resulta na curva típica de RMDE devido à detecção sensível à fase (Seção 3.1.3).

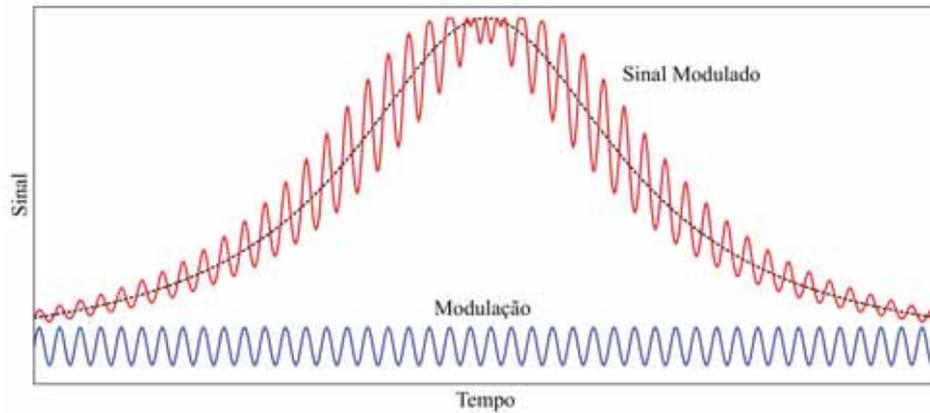


Figura 3.8: Representação esquemática do efeito da modulação no sinal da ressonância.

### 3.2.1.1 Solução do circuito equivalente por equações diferenciais

Para a descrição do sinal de RMDE através da aproximação de CE acima descrita, dois passos principais devem ser considerados: *i*) obtenção da resposta elétrica do dispositivo à variação da condutividade (no presente caso, a condutância) e *ii*) a análise de fase da resposta obtida.

A Figura 3.9 ilustra uma representação esquemática do circuito com as correntes e elementos relevantes para a solução do mesmo.

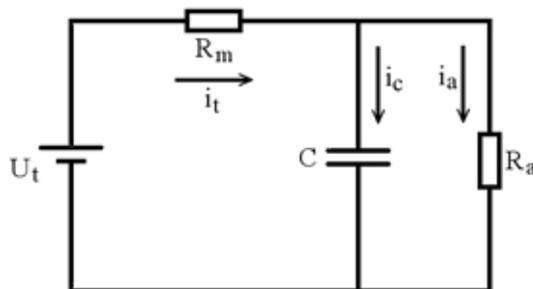


Figura 3.9: Elementos considerados e correntes relevantes para a solução da equação do circuito.

Considerando o circuito acima descrito, as seguintes relações podem ser estabelecidas:

$$U_m = R_m i_t, \quad U_m = U_t - U_a, \quad U_a = U_C, \quad (3.13)$$

$$i_t = \frac{U_m}{R_m} = \frac{U_t - U_a}{R_m}, \quad i_a = \frac{U_a}{R_a}, \quad i_C = C \frac{dU_a}{dt}, \quad (3.14)$$

$$i_t = i_a + i_C. \quad (3.15)$$

E, deste modo,

$$\frac{U_t - U_a}{R_m} = \frac{U_a}{R_a} + C \frac{dU_a}{dt}, \quad (3.16)$$

$$\frac{d}{dt}U_a(t) + \frac{1}{C} \left( \frac{1}{R_m} + \frac{1}{R_a(t)} \right) U_a(t) = \frac{U_t}{R_m C}, \quad (3.17)$$

$$\frac{d}{dt}U_a(t) + \left( \frac{G_m + G_a(t)}{C} \right) U_a(t) = \frac{U_t G_m}{C}. \quad (3.18)$$

Resolvendo-se a Equação (3.18) pode-se, por fim, descrever a resposta modulada do dispositivo à variação induzida pelo campo magnético na condutância, descrita pela Equação (3.10). O pacote computacional Mathematica 7.0 (WOLFRAM RESEARCH, 2008) foi empregado a fim de se obter a solução da equação diferencial (3.18).

Para a análise de fase das soluções obtidas, procurou-se simular as operações realizadas pelo amplificador *Lock-in*. Deste modo o sinal de RMDE pode ser estimado por:

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} \approx \frac{\Delta i_m}{i_m} = \left( \frac{U_t - U_a(t)}{U_t - U_a(0)} \right) - 1. \quad (3.19)$$

Realizando-se então as projeções nas componentes em fase (canal X) e em 90° com a modulação (canal Y) tem-se:

$$\left[ \frac{\Delta\sigma}{\sigma} \right]^{canal X} \approx \frac{1}{\tau_c} \int_{t_a}^{t_a + \tau_c} \left[ \left( \frac{U_t - U_a(t)}{U_t - U_a(0)} \right) - 1 \right] \cos [2\pi f_{mod} t] dt, \quad (3.20)$$

$$\left[ \frac{\Delta\sigma}{\sigma} \right]^{canal Y} \approx \frac{1}{\tau_c} \int_{t_a}^{t_a + \tau_c} \left[ \left( \frac{U_t - U_a(t)}{U_t - U_a(0)} \right) - 1 \right] \cos [2\pi f_{mod} t + \pi/2] dt, \quad (3.21)$$

ou, de forma mais geral:

$$\left[ \frac{\Delta\sigma}{\sigma} \right]^* \approx \frac{1}{\tau_c} \int_{t_a}^{t_a + \tau_c} \left[ \left( \frac{U_t - U_a(t)}{U_t - U_a(0)} \right) - 1 \right] \exp [(2\pi f_{mod} t) \cdot i] dt, \quad (3.22)$$

onde  $\tau_c$  representa o tempo característico de integração, tipicamente um múltiplo do período de oscilação da modulação empregada;  $t_a$  representa o intervalo de tempo no qual os dados são

adquiridos consecutivamente, relacionado ao número de pontos coletados experimentalmente ( $n$ ), de modo que  $t_a = t_{acum} + \frac{\Delta t}{n}$ .

O sinal obtido da Equação (3.22) é constituído de uma parte real e outra parte imaginária que representam, respectivamente, as componentes IP e OP com a modulação, tomada como referência a  $0^\circ$  (uma vez que  $\exp[(2\pi f_{mod}t) \cdot i] = \cos(2\pi f_{mod}t) + i \cdot \text{sen}(2\pi f_{mod}t)$ ).

## 3.2.2 Equação de *Drift-Diffusion* (DD)

### 3.2.2.1 Equações e aproximações consideradas

Dentro da aproximação de EDD, equações de semicondutores clássicos são empregadas para a descrição do comportamento de elétrons e buracos, considerando o material a ser simulado como um meio contínuo. A fim de incorporar as características elétricas de materiais orgânicos, considerações adicionais são então definidas. De forma geral, a abordagem baseia-se na solução de um conjunto de equações, associadas à dependência da distribuição de carga com o potencial externo (Equação de Poisson) e ao fluxo de portadores no dispositivo (Equações de continuidade).

A equação de Poisson ( $F_\psi$ ) é na realidade a terceira equação de Maxwell, cuja representação unidimensional é dada por:

$$\varepsilon \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = q [n(x) - p(x) + n_t(x) - p_t(x)], \quad (3.23)$$

$$F_\psi(\psi(x), n(x), p(x)) = \varepsilon \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) - q [n(x) - p(x) + n_t(x) - p_t(x)] = 0, \quad (3.24)$$

sendo que  $\varepsilon$  representa a constante dielétrica do material em estudo;  $\psi$  representa a distribuição do potencial elétrico no interior do dispositivo em função de sua espessura,  $x$ ;  $n(x)$  e  $p(x)$  representam a densidade de elétrons e buracos que participam do processo de condução (elétrons/buracos “livres”); e  $n_t(x)$  e  $p_t(x)$  a densidade de elétrons e buracos trapeados em defeitos presentes no material (não considerados no presente trabalho,  $n_t(x) = p_t(x) = 0$ ).

A equações de continuidade descrevem o balanço de cargas no dispositivo em função do fluxo de carga ( $J$ ) e recombinação. Deste modo duas equações acopladas, que descrevem a evolução temporal de elétrons ( $F_n$ ) e buracos ( $F_p$ ), são definidas para problemas unidimensionais:

$$F_n(\psi(x), n(x), p(x)) = \frac{1}{q} \frac{d}{dx} J_n(x) - R(n(x), p(x)) = \frac{\partial}{\partial t} n(x), \quad (3.25)$$

$$F_p(\psi(x), n(x), p(x)) = -\frac{1}{q} \frac{d}{dx} J_p(x) - R(n(x), p(x)) = \frac{\partial}{\partial t} p(x), \quad (3.26)$$

onde  $q$  representa o valor da carga elementar ( $1,6 \times 10^{-19}C$ );  $R(n, p)$  representa a taxa de recombinação elétron/buraco, e  $J_n$  e  $J_p$  representam, respectivamente, as densidades de corrente relativas ao fluxo de elétrons e buracos, dadas por:

$$J_n(x) = -q\mu_n(x)n(x) \frac{d}{dx} \psi(x) + qD_n(x) \frac{d}{dx} n(x), \quad (3.27)$$

$$J_p(x) = -q\mu_p(x)p(x) \frac{d}{dx} \psi(x) - qD_p(x) \frac{d}{dx} p(x), \quad (3.28)$$

sendo que  $D_k$  representa o coeficiente de difusão e  $\mu_k$  a mobilidade dos portadores de carga ( $k = n$  ou  $p$ ).

O coeficiente de difusão,  $D_k$ , geralmente é descrito pela relação de Einstein:

$$D_k(x) = \frac{k_B T}{q} \mu_k(x), \quad (3.29)$$

sendo  $k_B$  a constante de Boltzmann,  $T$  a temperatura e  $q$  o valor da carga elétrica fundamental.

Apesar do uso de tal aproximação ter sido criticado na descrição de materiais orgânicos (ROICHMAN; TESSLER, 2002), ele ainda mostra-se interessante no limite de baixa densidade de portadores. Tendo em mente que tal condição é frequentemente observada em OLEDs, optou-se por se empregar a definição (3.29), principalmente devido à considerável simplificação obtida em comparação com o uso de expressões mais gerais.

A descrição correta de  $\mu_k$  em dispositivos orgânicos é também um fator importante a ser considerado. É sabido que o valor de  $\mu_k$  depende de diversos parâmetros, como temperatura, campo elétrico e densidade de portadores, o que faz com que o mesmo não seja constante ao longo do dispositivo e que diferentes aproximações sejam empregadas na sua descrição (para uma interessante revisão acerca deste tema indica-se a leitura de (COEHOORN et al., 2005)). Dentre as várias aproximações propostas para  $\mu_k$ , optou-se por se empregar a descrição do comportamento Poole-Frenkel, a qual, apesar de ser bastante simplificada, mostra-se também

apropriada em baixas densidades relativas:

$$\mu_k(x) = \mu_k^0 \exp \left[ \sqrt{\frac{E(x)}{E_{k0}}} \right], \quad \text{com } k = n \text{ ou } p \quad (3.30)$$

sendo  $\mu_k^0$  o limite da mobilidade em campo elétrico nulo,  $E(x)$  o valor do campo elétrico na posição  $x$  do dispositivo e  $E_{k0}$  uma constante relacionada à resposta da mobilidade à variação do campo local  $E(x)$ .

Um último parâmetro a ser definido nas equações de continuidade é a taxa de recombinação  $R(n, p)$ . No presente trabalho adotou-se a taxa de recombinação de Langevin dada por:

$$R(n, p) = R_L \frac{q}{\varepsilon} [\mu_n + \mu_p] n p, \quad (3.31)$$

sendo  $R_L$  um pré-fator tomado geralmente como 1;  $q$  a carga elétrica elementar;  $\varepsilon$  a constante dielétrica do material;  $\mu_k$  as mobilidades e,  $n$  e  $p$  as densidades de portadores.

### 3.2.2.2 Discretização

A fim de resolver o conjunto de equações acima apresentado, a discretização do sistema em estudo é necessária. Para tanto, o dispositivo é considerado como um sistema unidimensional constituído de  $N$  sítios ( $x_i$ ) e  $N - 1$  regiões inter-sítios ( $x_{i\pm 1/2}$ ) conforme ilustra a Figura 3.10. Os sítios de número 1 e  $N$  são definidos como os eletrodos e contém informações acerca dos valores de contorno do problema a ser resolvido.

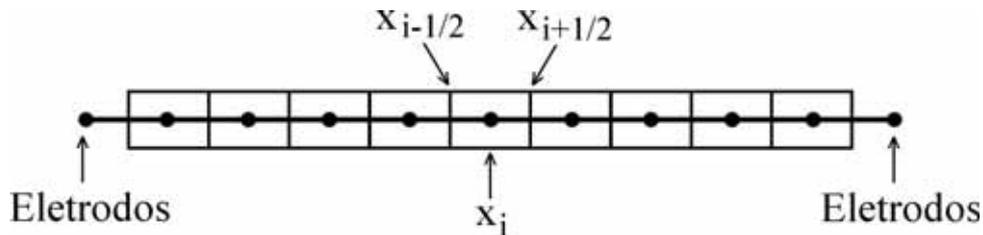


Figura 3.10: Método de discretização do sistema em estudo.

Parâmetros relativos à densidade de portadores ( $n$  e  $p$ ), potencial elétrico ( $\psi$ ) e constante dielétrica ( $\varepsilon$ ) são atribuídos aos sítios, enquanto que as densidades de corrente ( $J_n$  e  $J_p$ ), os campos elétricos locais ( $E$ ) e as mobilidades ( $\mu_n$  e  $\mu_p$ ) são associados a regiões inter-sítios.

As Equações (3.24), (3.25) e (3.26) são então discretizadas, de modo que:

$$F_{\psi}^i = \frac{\Psi(x_{i+1}) - 2\Psi(x_i) + \Psi(x_{i-1}))}{\Delta x^2} - \frac{q}{\varepsilon_i} [n(x_i) - p(x_i) + n_t(x_i) - p_t(x_i)]; \quad (3.32)$$

$$F_n^i = \frac{1}{q} \frac{J_n(x_{i+1/2}) - J_n(x_{i-1/2})}{\Delta x} - R_L \frac{q}{\varepsilon} \left[ \frac{\mu_n^{i-1/2} + \mu_n^{i+1/2}}{2} + \frac{\mu_p^{i-1/2} + \mu_p^{i+1/2}}{2} \right] n_i p_i; \quad (3.33)$$

$$F_p^i = \frac{1}{q} \frac{J_p(x_{i+1/2}) - J_p(x_{i-1/2})}{\Delta x} - R_L \frac{q}{\varepsilon} \left[ \frac{\mu_n^{i-1/2} + \mu_n^{i+1/2}}{2} + \frac{\mu_p^{i-1/2} + \mu_p^{i+1/2}}{2} \right] n_i p_i. \quad (3.34)$$

Uma característica relevante no que diz respeito ao processo de discretização das Equações (3.33) e (3.34) é a discretização da densidades de corrente  $J_k$ .

É importante salientar que  $J_k$  é um parâmetro associado à região entre os sítios (*mesh points*) (Figura 3.10) enquanto que  $F_k^i$  está associada ao  $i$ -ésimo sítio. Deste modo, a fim de avaliar  $J_k^{i\pm 1/2}$ , métodos de interpolação devem ser empregados. A forma mais simples de se realizar tal interpolação é tomando-se a média aritmética das densidades e potenciais ao redor dos pontos a serem considerados. Contudo, é uma característica já bem discutida na literatura que, devido à variação considerável da densidade com a posição, tal abordagem costuma apresentar problemas de convergência, sendo necessário considerar um número muito elevado de sítios a fim de se obter soluções confiáveis. Neste sentido, o método de discretização conhecido como aproximação de Scharfetter-Gummel (SG) é frequentemente empregado a fim de avaliar as densidades de portadores em  $x = x_i \pm 1/2$  (SCHARFETTER; GUMMEL, 1969).

Dentro desta abordagem, considera-se uma variação linear do potencial entre os sítios e  $J_k$  constante entre pontos intermediários ( $x = x_i \pm 1/2$ ), de modo que:

$$\frac{d\psi}{dx} = A = \text{constante} \quad \text{e} \quad J_k = \text{constante} \quad / \quad x \in [x_i - 1/2, x_i + 1/2] \quad (3.35)$$

Desta forma, por exemplo, no caso de buracos com mobilidades e coeficiente de difusão constantes (representados pelas constantes  $c_1$  e  $c_2$ ) tem-se:

$$J_p = -c_1 p \frac{d\psi}{dx} - c_2 \frac{dp}{dx} = -c_1 p \frac{d\psi}{dx} - c_2 \frac{dp}{d\psi} \frac{d\psi}{dx}, \quad (3.36)$$

$$J_p = -c_1 \cdot p \cdot A - c_2 \cdot \frac{dp}{d\psi} \cdot A = -c'_1 \cdot p - c'_2 \cdot \frac{dp}{d\psi}, \quad (3.37)$$

$$\frac{dp}{d\psi} + \frac{c'_1}{c'_2} p = -\frac{J_p}{c'_2}, \quad (3.38)$$

cuja solução para  $p(\psi)$  é dada por:

$$p(\psi) = -\frac{J_p}{c'_1} + k_1 \cdot e^{-\frac{c'_1}{c'_2} \psi}. \quad (3.39)$$

Empregando-se as condições:  $p(\psi_i) = p_i$  e  $p(\psi_{i+1}) = p_{i+1}$  pode-se então determinar as constante de integração  $k_1$ , de modo que, após algumas manipulações matemáticas obtém-se:

$$p(\psi) = [1 - g(\psi)] \cdot p_i + g(\psi) \cdot p_{i+1}, \quad (3.40)$$

sendo que:

$$g(\psi) = \frac{e^{-(\psi - \psi_i) \cdot (c'_1/c'_2)} - 1}{e^{-(\psi - \psi_i) \cdot (c'_1/c'_2)} - 1}. \quad (3.41)$$

Empregando-se a expressão (3.40) na discretização das densidades de corrente e substituindo as constantes  $c'_1$  e  $c'_2$ , a seguinte equação é obtida para  $J_p$  no ponto  $x_i + 1/2$ :

$$J_p(x_{i+1/2}) = \frac{\mu_p q V_t}{\Delta x} \left( B \left[ \frac{\psi_{i+1} - \psi_i}{V_t} \right] p_i - B \left[ -\frac{\psi_{i+1} - \psi_i}{V_t} \right] p_{i+1} \right), \quad (3.42)$$

sendo que  $V_t = \frac{k_B T}{q}$  representa um parâmetro denominado tensão térmica, e  $B[x]$  representa a função de Bernoulli, dada por:

$$B[x] = \frac{x}{e^x - 1} \quad (3.43)$$

Expressões similares são obtidas para os elétrons.

### 3.2.2.3 Solução estacionária das EDDs

Dadas as Equações 3.24, 3.25 e 3.26, acima descritas, as soluções estacionárias são obtidas considerando-se:

$$F_\psi(\psi, n, p) = 0, \quad F_n(\psi, n, p) = 0, \quad F_p(\psi, n, p) = 0, \quad (3.44)$$

onde as dependências em relação à  $x$  foram omitidas por simplicidade.

Para o potencial, as seguintes condições de contorno foram consideradas:  $\psi_1 = 0$ ,  $\psi_N = V_{apl} - V_{int}$ , onde  $V_{apl}$  representa a tensão externa aplicada e  $V_{int}$  a queda de tensão interna do dispositivo, definida pela diferença entre as funções trabalho dos eletrodos empregados (*built-in voltage*).

Nos eletrodos de injeção, tanto de elétrons (cátodo) como e buracos (ânodo), as condições de contorno das densidades de carga ( $n_N$  e  $p_1$ ) foram definidas por integrais de Gauss-Fermi abaixo descritas. Nos eletrodos coletores, as densidades foram consideradas nulas:  $n_1 = p_N = 0$ .

$$n_N = \frac{N_0}{\sigma_{LUMO}\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-\frac{(E - E_{LUMO})^2}{2\cdot\sigma_{LUMO}^2}\right] \left(\frac{1}{\exp[E - W_{catodo}/k_B T] + 1}\right) dE, \quad (3.45)$$

$$p_1 = \frac{N_0}{\sigma_{HOMO}\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-\frac{(E - E_{HOMO})^2}{2\cdot\sigma_{HOMO}^2}\right] \left(\frac{1}{\exp[W_{anodo} - E/k_B T] + 1}\right) dE, \quad (3.46)$$

onde  $N_0$  representa a densidade total de estados do material orgânico;  $E_k$  representa a energia dos orbitais de fronteira, sendo considerado  $k = HOMO$  para o ânodo ( $x = 0$ ) e  $k = LUMO$  para o cátodo ( $x = L$ ); tal valor representa o valor médio da distribuição Gaussiana de estados (DGE) com desvio padrão  $\sigma_k$ ; por fim  $W_j$  representa a função trabalho dos eletrodos.

Do modo como são definidas, as Equações (3.45) e (3.46) definem as densidades efetivas de portadores injetadas em um dispositivo orgânico com DGE e barreiras de injeção dadas por  $\Delta\phi_{anodo/catodo} = |E_{HOMO/LUMO} - W_{anodo/catodo}|$ . A Figura 3.11 ilustra esta situação.

De forma prática, duas abordagens distintas foram empregadas na solução das Equações (3.44):

- i) inicialmente foi empregado o Método de Gummel (MG), onde as equações diferenciais são resolvidas em sequência de forma iterativa a partir de funções iniciais  $\psi^0$ ,  $p^0$  e  $n^0$ . Devido ao fato de se tratar de soluções sequenciais as equações apresentam um baixo grau de acoplamento;
- ii) tomando como solução inicial as funções obtidas pelo MG, estas foram refinadas através do método de Newton (MN), no qual as equações são resolvidas ao mesmo tempo, de forma acoplada e iterativa.

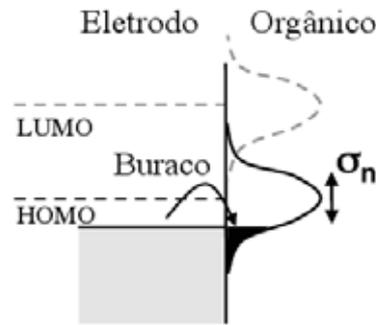


Figura 3.11: Representação esquemática da metodologia empregada para a determinação da densidade de carga próxima ao eletrodo (exemplo da injeção de buracos).

Para uma revisão acerca destes métodos indica-se ao leitor o trabalho desenvolvido por Knapp (KNAPP, 2013).

#### 3.2.2.4 *Small signal analysis* (SSA)

Diversos métodos são frequentemente empregados visando a descrição da evolução temporal das Equações (3.24), (3.25) e (3.26), especialmente no que tange à análise da resposta do sistema a uma excitação externa periódica (LAUX, 1985).

Dentre estas, a análise de perturbação de sinais sinusoidais (*small signal analysis* - SSA) é uma técnica de grande interesse, uma vez que não se faz necessária a discretização do tempo, resultando em soluções, em princípio, exatas. Dentro desta abordagem, perturbações sinusoidais infinitesimais são aplicadas às soluções estacionárias, anteriormente obtidas para o dispositivo, permitindo avaliar a resposta periódica das densidades de carga, potencial interno e densidade de corrente.

Como se trata de uma perturbação dependente do tempo, as Equações 3.24, 3.25 e 3.26 são escritas como:

$$F_{\psi}(\psi, n, p) = 0, \quad F_n(\psi, n, p) = \frac{d}{dt}n, \quad F_p(\psi, n, p) = \frac{d}{dt}p. \quad (3.47)$$

A técnica de SSA baseia-se em linearizar a resposta do sistema ao redor das soluções estacionárias  $(\psi^0, n^0, p^0)$ , considerando a excitação como uma perturbação de baixa amplitude. Desta forma, dada uma excitação sinusoidal com frequência  $\omega$ , expande-se a resposta do sistema de modo que:

$$(\psi(t), n(t), p(t))^T = (\psi^0, n^0, p^0)^T + (\psi^{AC}, n^{AC}, p^{AC})^T \cdot e^{i\omega t}, \quad (3.48)$$

sendo  $(\psi^{AC}, n^{AC}, p^{AC})$  um vetor com componentes complexas que representa a resposta AC do sistema à excitação.

Substituindo as Equações (3.48) nas Equações (3.47) tem-se:

$$\begin{aligned} F_\psi(\psi^0 + \psi^{AC} e^{i\omega t}, n^0 + n^{AC} e^{i\omega t}, p^0 + p^{AC} e^{i\omega t}) &= 0, \\ F_n(\psi^0 + \psi^{AC} e^{i\omega t}, n^0 + n^{AC} e^{i\omega t}, p^0 + p^{AC} e^{i\omega t}) &= n^{AC} i\omega e^{i\omega t}, \\ F_p(\psi^0 + \psi^{AC} e^{i\omega t}, n^0 + n^{AC} e^{i\omega t}, p^0 + p^{AC} e^{i\omega t}) &= p^{AC} i\omega e^{i\omega t}. \end{aligned} \quad (3.49)$$

Comumente a SSA é empregada em estudos de impedância, neste caso a excitação externa é associada a uma tensão AC aplicada nos eletrodos,  $V_{apl} = V^0 + V^{AC} e^{i\omega t}$ . A resposta do sistema é avaliada expandindo-se as Equações (3.49), de modo que as funções discretizadas, relativas ao  $i$ -ésimo sítio, passam a ser descritas por:

$$\begin{aligned} F_{(\psi,n,p)(i)} = F_{(\psi,n,p)(i)}^{DC} + e^{i\omega t} \left( \sum_a \psi_a^{AC} \cdot \left[ \frac{\partial F_{(\psi,n,p)(i)}}{\partial \psi_a} \right]_{DC} \right) + e^{i\omega t} \left( \sum_b n_b^{AC} \cdot \left[ \frac{\partial F_{(\psi,n,p)(i)}}{\partial n_b} \right]_{DC} \right) \\ + e^{i\omega t} \left( \sum_c p_c^{AC} \cdot \left[ \frac{\partial F_{(\psi,n,p)(i)}}{\partial p_c} \right]_{DC} \right). \end{aligned} \quad (3.50)$$

Uma vez que, por definição,  $F_{(\psi,n,p)(i)}^{DC} = 0$ , tem-se por fim o conjunto de equações a serem resolvidas (desprezando-se a presença de *traps*):

$$\begin{aligned} \sum_a \psi_a^{AC} \cdot \left[ \frac{\partial F_{\psi(i)}}{\partial \psi_a} \right]_{DC} + \sum_b n_b^{AC} \cdot \left[ \frac{\partial F_{\psi(i)}}{\partial n_b} \right]_{DC} + \sum_c p_c^{AC} \cdot \left[ \frac{\partial F_{\psi(i)}}{\partial p_c} \right]_{DC} &= 0, \\ \sum_a \psi_a^{AC} \cdot \left[ \frac{\partial F_{n(i)}}{\partial \psi_a} \right]_{DC} + \sum_b n_b^{AC} \cdot \left[ \frac{\partial F_{n(i)}}{\partial n_b} \right]_{DC} + \sum_c p_c^{AC} \cdot \left[ \frac{\partial F_{n(i)}}{\partial p_c} \right]_{DC} - n_i^{AC} i\omega &= 0, \\ \sum_a \psi_a^{AC} \cdot \left[ \frac{\partial F_{p(i)}}{\partial \psi_a} \right]_{DC} + \sum_b n_b^{AC} \cdot \left[ \frac{\partial F_{p(i)}}{\partial n_b} \right]_{DC} + \sum_c p_c^{AC} \cdot \left[ \frac{\partial F_{p(i)}}{\partial p_c} \right]_{DC} - p_i^{AC} i\omega &= 0. \end{aligned} \quad (3.51)$$

É importante notar que, graças à forma como a aproximação é desenvolvida, as equações resultantes não apresentam uma dependência explícita com o tempo. O conjunto de Equações (3.51) pode ainda ser escrito de forma compacta, definindo-se as seguintes operações matriciais:

$$\left( \begin{bmatrix} \frac{\partial \vec{F}_\psi}{\partial \vec{\psi}} & \frac{\partial \vec{F}_\psi}{\partial \vec{n}} & \frac{\partial \vec{F}_\psi}{\partial \vec{p}} \\ \frac{\partial \vec{F}_n}{\partial \vec{\psi}} & \frac{\partial \vec{F}_n}{\partial \vec{n}} & \frac{\partial \vec{F}_n}{\partial \vec{p}} \\ \frac{\partial \vec{F}_p}{\partial \vec{\psi}} & \frac{\partial \vec{F}_p}{\partial \vec{n}} & \frac{\partial \vec{F}_p}{\partial \vec{p}} \end{bmatrix} + i\omega \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & I & 0 \\ 0 & 0 & I \end{bmatrix} \right) \begin{pmatrix} \vec{\psi}^{AC} \\ \vec{n}^{AC} \\ \vec{p}^{AC} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (3.52)$$

onde os  $\vec{F}_k$ ,  $\vec{\psi}$ ,  $\vec{n}$ ,  $\vec{p}$  representam os vetores contendo todos os  $N - 2$  parâmetros obtidos da discretização (com exceção dos valores de contorno). A condição de contorno é comumente dada por:  $\psi_1^{AC} = \psi_n^{AC} = n_1^{AC} = n_n^{AC} = p_1^{AC} = p_n^{AC} = 0$ .

Através da solução do conjunto de equações acima apresentado é possível obter as densidades de correntes devidas aos elétrons,  $J_n^{AC}$ , e aos buracos,  $J_p^{AC}$ . No entanto, a fim de se obter a densidade de corrente total,  $J_t^{AC}$ , deve-se também considerar a corrente de deslocamento, dada por  $J_d^{AC} = \varepsilon \frac{dE^{AC}}{dt}$ , de modo que  $J_t^{AC} = J_n^{AC} + J_p^{AC} + J_d^{AC}$  seja constante ao longo do dispositivo.

### 3.2.2.5 Consideração do efeito induzido pela condição de ressonância

Durante a condição de ressonância eletrônica, spins participantes dos processos de transporte podem transicionar entre os estados *up* e *down*, influenciando apreciavelmente as diferentes PDS ocorrendo no dispositivo e, deste modo, alterando a corrente elétrica observada.

De fato, diferentes PDS podem ser responsáveis pelo sinal de RMDE. Dentre os principais modelos propostos estão as mudanças induzidas por RPE nas probabilidades de formação de bipolarons e recombinação, conforme ilustra a Figura 3.1.

Neste sentido, no presente trabalho, optou-se por se atribuir a influência da ressonância a alterações induzidas na constante de recombinação  $R_L$  (Equação (3.31)) e no pré-fator  $\mu_i^0$  (Equação (3.30)). Desta forma, ao invés de se considerar a modulação da tensão externa, como é frequentemente realizado em estudos de impedância empregando-se a técnica SSA, optou-se por se avaliar os efeitos observados modulando-se parâmetros de recombinação e mobilidade dos portadores.

A fim de realizar os cálculos empregando-se a abordagem SSA, os parâmetros  $R_L$  e  $\mu_k^0$  foram decompostos em componentes DC e AC.

$$R_L = R_L^{DC} + R_L^{AC} e^{i\omega t}, \quad (3.53)$$

$$\mu_k^0 = \mu_k^{0 DC} + \mu_k^{0 AC} e^{i\omega t},$$

sendo  $k = n$  ou  $p$ .

Dadas as excitações acima apresentadas, três novos termos foram então adicionados no conjunto de Equações (3.50) da SSA:

$$F_{(\psi,n,p)(i)}^{RMDE} = F_{(\psi,n,p)(i)}^{SSA} + e^{i\omega t} \left( R_L^{AC} \cdot \left[ \frac{\partial F_{(\psi,n,p)(i)}}{\partial R_L} \right]_{DC} \right) + e^{i\omega t} \left( \mu_n^{0 AC} \cdot \left[ \frac{\partial F_{(\psi,n,p)(i)}}{\partial \mu_n^0} \right]_{DC} \right) \\ e^{i\omega t} \left( \mu_p^{0 AC} \cdot \left[ \frac{\partial F_{(\psi,n,p)(i)}}{\partial \mu_p^0} \right]_{DC} \right). \quad (3.54)$$

Note-se que não é necessário considerar um somatório, uma vez que  $R_L$  e  $\mu_k^0$  possuem os mesmos valores para todos os  $N$  sítios do dispositivo.

A fim de simular a resposta do sistema à condição de RPE, as componentes DC das Equações (3.53) foram supostas seguirem um perfil Gaussiano, de modo que os parâmetros sofrem um acréscimo quando próximos da condição de ressonância, dado por:

$$A^{DC}(H) = A^{DC}(0) + \Delta A^{DC} e^{-\left(\frac{H-H_{res}}{\sqrt{2}\sigma_H}\right)^2}, \quad (3.55)$$

sendo  $A = R_L$  ou  $\mu_k^0$ ,  $\Delta A^{DC}$  a amplitude da variação de  $A^{DC}$  induzida por RPE,  $H$  o campo magnético externo,  $H_{res}$  o valor do campo no qual ocorre a ressonância e  $\sigma_H$  o desvio padrão relacionado à largura a meia altura da curva Gaussiana.

Por outro lado, visando considerar a influência da modulação do campo magnético, a amplitude das componentes AC foram definidas de acordo um perfil proporcional à primeira derivada de uma função Gaussiana:

$$A^{AC}(H) = A_0^{AC} \left[ B_{norm} \frac{d}{dH} e^{-\left(\frac{H-H_{res}}{\sqrt{2}\sigma_H}\right)^2} \right], \quad (3.56)$$

sendo  $B_{norm}$  uma constante de normalização da derivada da Gaussiana e  $A_0^{AC}$  a amplitude máxima de modulação.

Desta forma, a resposta total das variáveis, representada em (3.53), resulta em um sinal aproximadamente igual ao apresentado na Figura 3.8, conforme ilustra a Figura 3.12.

Para a implementação da técnica de SSA, no entanto, a análise do sistema deve ser realizada em etapas, calculando-se soluções estacionárias para cada ponto da curva DC e então realizando a perturbação. A Figura 3.13 ilustra a forma como os cálculos foram realizados:

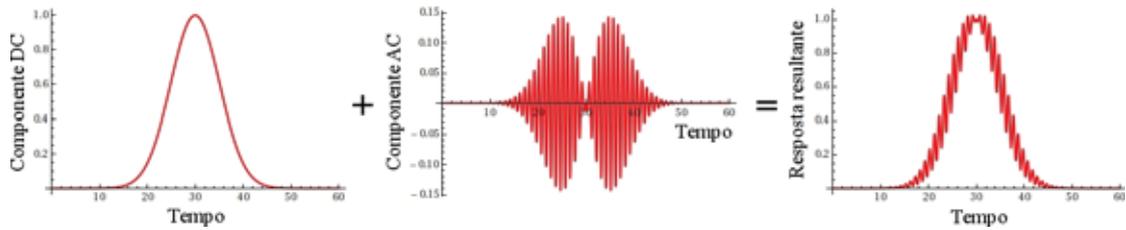


Figura 3.12: Representação esquemática das componentes consideradas na simulação do efeito da ressonância e modulação nas parâmetros  $R_L$  e  $\mu_k^0$ .

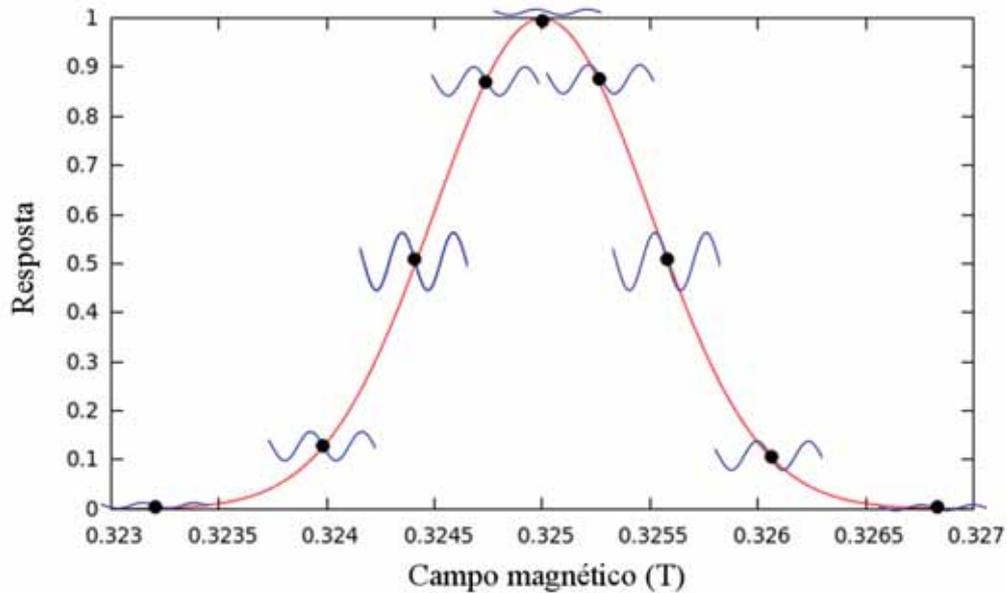


Figura 3.13: Representação esquemática da forma como os cálculos de SSA foram realizados. A linha vermelha representa a resposta DC do parâmetro dependente do campo magnético e a linha azul representa as variações das amplitudes de modulação em cada região do espectro.

1. para cada valor de  $A^{DC}(H_i)$  (pontos em preto) obteve-se uma solução estacionária  $S_i$  das EDDs.
2. de posse de  $S_i$ , perturbações sinusoidais com amplitudes dadas por  $A^{AC}(H_i)$  (linhas em azul) foram aplicadas, e as componentes em fase e fora de fase da densidade de corrente total  $J_t$  foram obtidas.

Como se pode observar, da forma como o problema foi considerado, a metodologia permite obter diretamente a resposta esperada da operação do amplificador *Lock-in* e, deste modo, simular diretamente o sinal de RMDE.

Os valores dos parâmetros  $\Delta A^{DC}$  foram considerados de modo que uma variação relativa da corrente fosse da ordem dos valores experimentais, ou seja,  $\Delta i/i_0 \sim 10^{-4}$  no caso de dispositivos

bipolares (relacionado a  $R_L$ ) e  $\Delta i/i_0 \sim 10^{-6}$  no caso de dispositivos unipolares, (relacionado a  $\mu_k^0$ ) (GRAEFF et al., 2005).

Para os dispositivos aqui considerados, tais condições resultaram na seguintes amplitudes:  $\Delta R_L^{DC} = 1 \times 10^{-3} \cdot R_L^{DC}(0)$  e  $\Delta \mu_k^{0 DC} = 1 \times 10^{-6} \cdot \mu_k^{0 DC}(0)$ .

### 3.3 Resultados e Discussões

#### 3.3.1 Abordagem de circuito equivalente

A origem microscópica de sinais de RMDE com componentes não nulas no canal  $Y$  tem sido discutida em termos de diferentes mecanismos na literatura. De forma geral o efeito é atribuído à existência de pelo menos duas LRs (dois PDSs ou um PDS com pares de spin distinguíveis) respondendo em diferentes fases com relação à modulação empregada. De fato, pares precursores de diferentes PDSs geralmente estão expostos a ambientes químicos com distintos acoplamentos hiperfino e de spin-órbita, bem como as interações spin-rede. Tal distinção, também é esperada mesmo em se tratando da existência de apenas um PDS envolvendo entes ressonantes de natureza diferente, como por exemplo elétrons e buracos no processo de recombinação. Essas características podem levar não só a linhas ressonantes com resposta de fase ( $\phi$ ) diferente, mas também a diferentes campos ressonantes ( $H_{res}$ ), larguras e formas de linha ( $\Delta H_{1/2}$  e  $\alpha$ ).

De fato tais parâmetros se encontram associados a características da função de onda dos entes ressonantes e/ou características dinâmicas das LRs envolvidas, sendo eles:

- $H_{res}$  associado especificamente ao fator  $g$  das espécies envolvidas;
- $\phi$  associado à defasagem entre a excitação externa e a resposta de um determinado ente, podendo estar relacionado aos tempos de resposta e/ou acoplamento spin-rede específicos;
- $\Delta H_{1/2}$  associado à dinâmica das transições, bem como às interações hiperfinas não resolvidas;
- e  $\alpha$  também associado a características dinâmicas das transições e/ou efeitos de  $g$ -strain (WEIL; BOLTON, 2007).

Neste sentido, a fim de avaliar a influência de cada um destes parâmetros no espectro de RMDE obtido pela metodologia proposta, optou-se por se estudar inicialmente um série de

sistemas idealizados contendo duas linhas ressonantes. A Tabela 3.1 apresenta os parâmetros de circuito que foram empregados no estudo aqui descrito (no caso do uso de parâmetros diferentes, estes serão especificamente relatados no texto). Tais parâmetros foram ajustados de modo a melhor representar dados experimentais obtidos para OLEDs baseados em Alq<sub>3</sub>, publicados nas referências (GRAEFF et al., 2005; GÓMEZ et al., 2012).

Tabela 3.1: Parâmetros empregados na simulação dos sinais de RMDE pela abordagem de circuito equivalente (vide Figura 3.9).

Parâmetro	Valor
$R_m$ ( $\Omega$ )	100
$R_a^0$ ( $\Omega$ )	45000
$\Delta R_a$ ( $\Omega$ )	$0,1.R_a^0$
$C$ (F)	$1,5 \times 10^{-9}$
$U_t$ (V)	7

### 3.3.1.1 Sinal OP devido à varredura

Dada a metodologia empregada na análise das componentes dos canais  $X$  e  $Y$  (simulando-se a operação realizada pelo *Lock-in*), observou-se inicialmente a existência de um sinal não nulo em  $Y$ , oriundo simplesmente da variação da linha de base com o tempo de varredura. De modo geral o sinal da amostra é composto por uma linha de base,  $\Delta i$ , relacionada à variação da corrente do sistema na ressonância (Gaussiana/Lorentziana), modulada como uma função senoidal, cuja amplitude é proporcional à derivada de  $\Delta i$  (Figura 3.8). A integração deste sinal, multiplicado pela função senoidal de modulação, é realizada em intervalos de tempo  $\tau_c$ , que é um múltiplo do período da modulação, (Equação (3.22)). Assim, quando a frequência de modulação empregada é relativamente baixa, em comparação ao tempo de varredura do sinal, a integral obtida da operação assume valores diferentes de zero, resultando em um sinal não nulo em  $Y$ ; tal efeito é descrito na Figura 3.14. No trabalho aqui descrito tal sinal será denominado sinal OP devido à varredura ( $OP_{var}$ ).

De acordo com a Figura 3.14, é importante notar que na representação do canal  $X$ , tomado em fase com a modulação, o sinal resultante é assimétrico, de modo que após a sua integração, uma curva proporcional à primeira derivada da linha de base (Gaussiana/Lorentziana) é esperada (valores positivos para tempos menores que 30 s e valores negativos para tempos superiores a 30 s). No caso do canal  $Y$ , devido à simetria do sinal, um valor nulo é esperado após

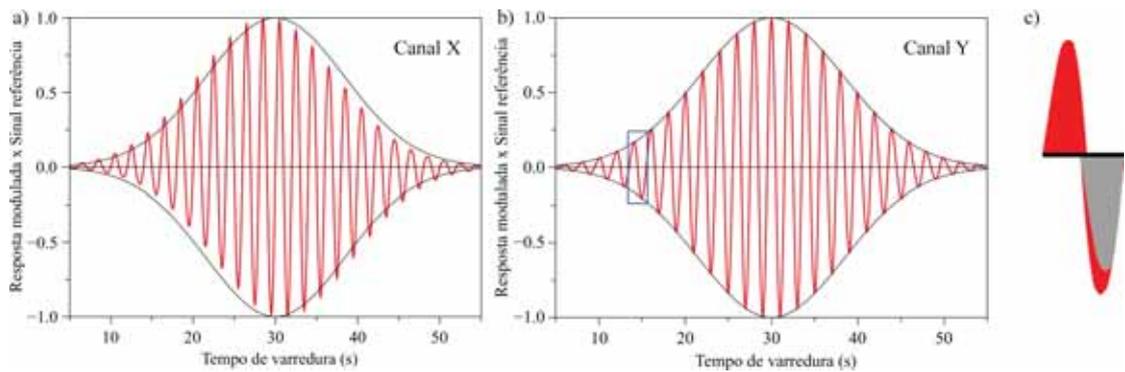


Figura 3.14: Sinais obtidos da multiplicação da resposta modulada da amostra e do sinal de referência empregado na modulação: *a)* canal X; *b)* canal Y e *c)* origem do sinal não nulo  $OP_{var}$  obtido após a integração do sinal em Y (especialmente em baixas frequências).

a integração. No entanto, conforme ilustrado em detalhe na Figura 3.14c, devido à variação da linha de base, as componentes de cada período de oscilação não se anulam completamente, resultando em desvios e originando o sinal  $OP_{var}$ . Como é esperado, para maiores frequências de modulação e tempo de varredura, este desvio é reduzido, tendendo a zero no limite de  $f_{mod} \rightarrow \infty$  e  $\Delta t_{var} \rightarrow \infty$ .

A Figura 3.15 ilustra o  $OP_{var}$  obtido para diferentes frequências de modulação, considerando-se os parâmetros apresentados na Tabela 3.1. Duas LRs, com os mesmos campos ressonantes, fases relativas e formas/larguras de linha foram consideradas ( $H_{res}^1 = H_{res}^2 = 0,845$  T;  $\phi_1 = \phi_2 = 0^\circ$ ;  $\alpha_1 = \alpha_2 = 0$  e  $\Delta H_{1/2}^1 = \Delta H_{1/2}^2 = 2$  mT).

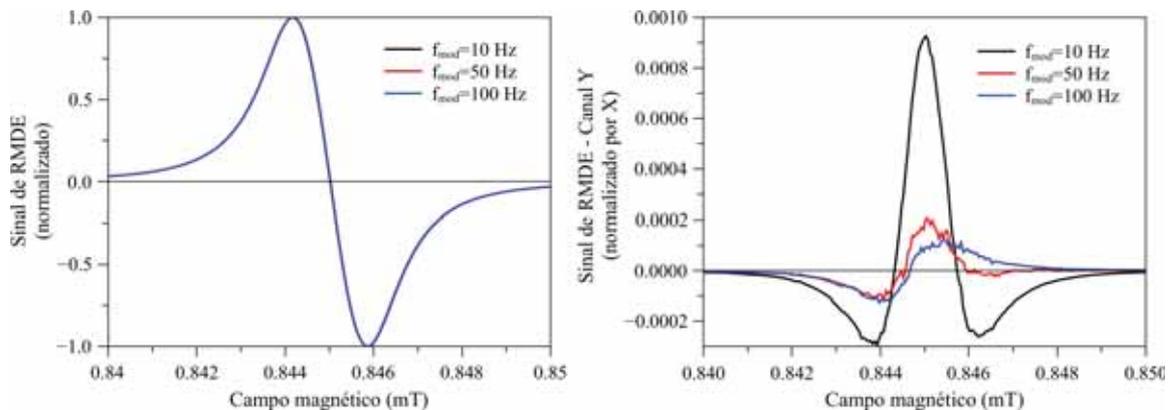


Figura 3.15: Sinais  $OP_{var}$  obtidos em diferentes frequências.

Como se pode notar, uma redução do referido sinal é observada em altas frequências, a mesma tendência é obtida quando o tempo de varredura é aumentado, confirmando as considerações acima apresentadas. Apesar do sinal  $OP_{var}$  não carregar informação física relevante, ele deve ser considerado a fim de melhor avaliar a real influência de outros parâmetros.

É importante também salientar que a existência do sinal obtido em  $Y$  pode também, em parte, dever-se a limitações na descrição exata das operações realizadas pelo *Lock-in* pelo presente modelo. Por exemplo, a influência de componentes com frequência  $f = 2f_{mod}$ , previamente filtradas no *Lock-in* real, não são desconsideradas na descrição matemática aqui apresentada. De fato uma maior contribuição destas componentes são esperadas ocorrerem no pico do perfil Gaussiano/Lorentziano, o que sugere que os mesmos podem estar associados ao sinal  $OP_{var}$ .

A fim de minimizar a influência do sinal  $OP_{var}$ , uma frequência de modulação de 50 Hz foi empregada nas análises abaixo descritas. Neste mesmo sentido, optou-se também por se empregar um tempo de varredura relativamente longo (240 s).

### 3.3.1.2 Influência da presença de linhas com diferentes parâmetros espectroscópicos

As Figuras 3.16–3.20 ilustram os espectros obtidos empregando-se diferentes parâmetros espectroscópicos e mantendo-se uma mesma fase de detecção (obtida através da rotação do sistema de referência, realizada a fim de minimizar o sinal em  $Y$ ). Em todos os casos foram empregados os parâmetros apresentados na Tabela 3.1 para a simulação do circuito. A varredura foi realizada entre os campos 0,840 e 0,850 T num intervalo de tempo de 240 s; a amplitude e frequência de modulação empregadas foram  $\Delta H_{mod}^0 = 0,0008$  T e  $f_{mod} = 50$  Hz. A Tabela 3.2 apresenta os parâmetros espectroscópicos utilizados em cada caso, associando-os ao respectivo espectro obtido.

A Figura 3.16 ilustra a influência dos parâmetros  $\Delta H_{res}$  e  $\Delta\phi$  no espectro de RMDE. Como se pode notar, a presença de duas linhas com diferentes campos ressonantes e mesma fase, ou duas linhas com diferentes fases de resposta e mesmo campo ressonante, não alteram o sinal obtido no canal  $Y$ . Por outro lado, uma variação significativa é observada ao se considerar linhas ressonantes que apresentam, concomitantemente, distintos valores de  $\phi$  e  $H_{res}$ . Tal resultado sugere que a existência de sinais não nulos em  $90^\circ$  (com relação ao sinal principal) está, de fato, associada à presença de LRs que experienciam diferentes ambientes químicos e apresentam diferentes fases de resposta à modulação.

Tal condição não é incomum, de fato diferentes LRs são esperadas advir tanto da existência de distintos PDS ocorrendo concomitantemente nos dispositivos (DERSCH; SCHWEITZER; STUKE, 1983), como do fato de cada PDS apresentar componentes distintas do par precursor (GRAEFF et al., 2005).

A fim de melhor avaliar a real influência de cada um destes parâmetros, uma análise se-

Tabela 3.2: Parâmetros empregados na análise da influência da presença de linhas com diferentes características espectroscópicas nos sinais de RMDE, obtidos pela abordagem CE.

Número da Figura	Parâmetros					
	$\Delta H_{res}$ (T)	$\Delta\phi_1$ (°)	$\Delta H_{1/2}^1$ (T)	$\Delta H_{1/2}^2$ (T)	$\alpha_1$	$\alpha_2$
3.16–3.20	0	0	0,002	0,002	0	0
3.16	0,0002	0	0,002	0,002	0	0
3.16	0	1	0,002	0,002	0	0
3.16–3.18	0,0002	1	0,002	0,002	0	0
3.17	0,0004	1	0,002	0,002	0	0
3.17	0,0006	1	0,002	0,002	0	0
3.18	0,0002	2	0,002	0,002	0	0
3.18	0,0002	3	0,002	0,002	0	0
3.19	0	1	0,001	0,003	0	0
3.19	0	1	0,0005	0,0035	0	0
3.20	0	1	0,002	0,002	0	0,5
3.20	0	1	0,002	0,002	0	1

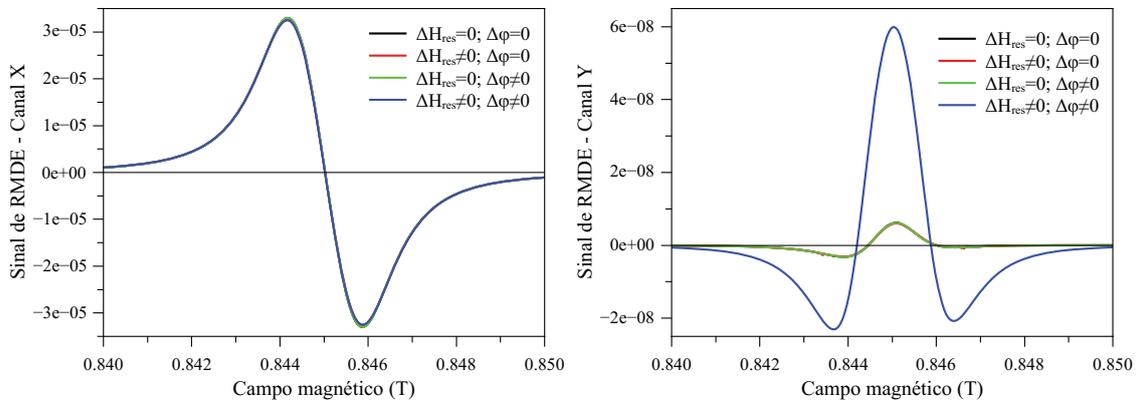


Figura 3.16: Influência dos parâmetros  $\Delta H_{res}$  e  $\Delta\phi$  no espectro de RMDE obtido pela abordagem CE.

parada destes foi realizada. As Figuras 3.17 e 3.18 apresentam, respectivamente, a influência de distintos valores de  $\Delta H_{res}$  e  $\Delta\phi$  no sinal obtido da simulação. Como se pode observar, um aumento relativo da componente  $Y$  do sinal é observado ao se aumentar ambas as diferenças. O aumento de  $\Delta\phi$  não afeta significativamente o espectro obtido no canal  $X$ , nota-se apenas uma aumento relativo do sinal em  $Y$  sem mudança na forma de linha. Por outro lado, no caso de  $\Delta H_{res}$ , distorções começam a ser também visualizadas na componente  $X$  do sinal, induzidas pela separação das transições.

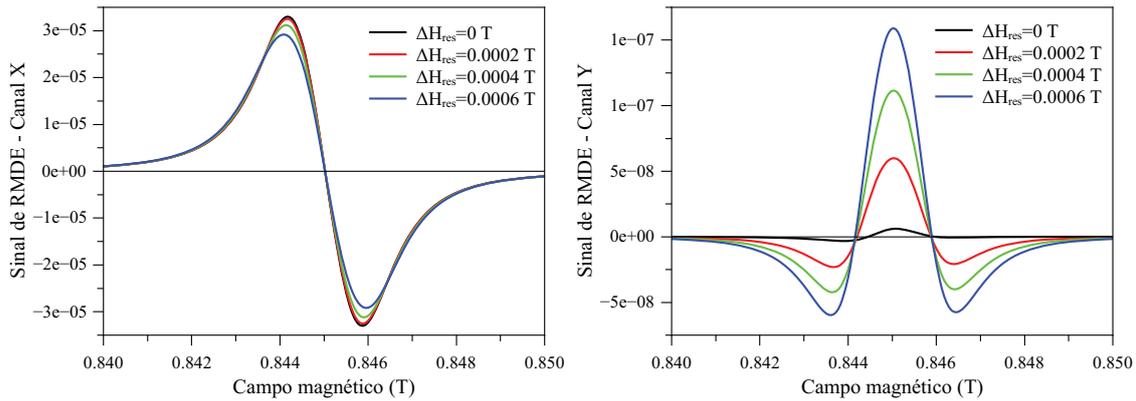


Figura 3.17: Influência do parâmetro  $H_{res}$  no espectro de RMDE, avaliada através da abordagem CE.

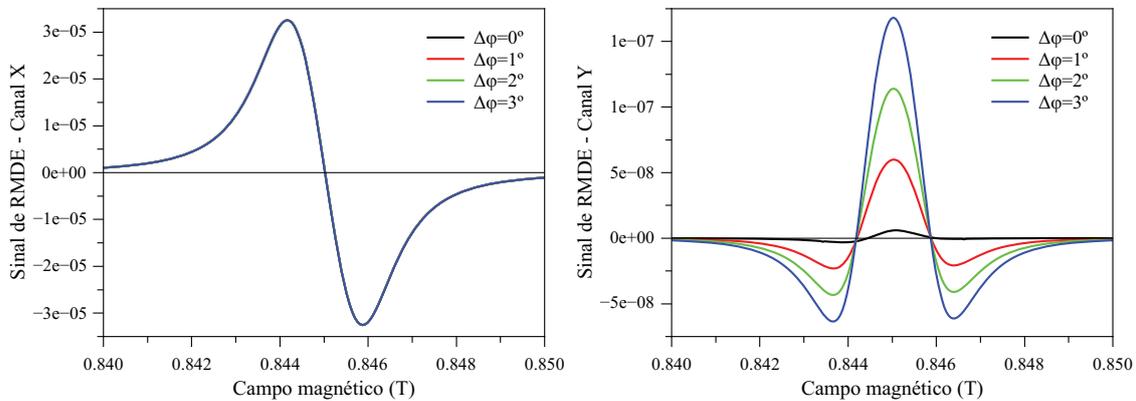


Figura 3.18: Influência do parâmetro  $\phi$  no espectro de RMDE obtido pela abordagem CE.

Tais resultados reforçam a hipótese de que sinais não nulos em Y são mais facilmente observados em dispositivos que apresentam LRs com características espectroscópicas distintas. Em especial, as Figuras 3.17 e 3.18 também permitem evidenciar qual a diferença entre os efeitos induzidos pelo aumento de  $\Delta H_{res}$  e  $\Delta\phi$ .

Outras características passíveis de investigação pelo presente método são detalhes acerca da influência das formas de linha no espectro obtido. No presente trabalho, as formas de linha foram aproximadas por uma soma ponderada de Gaussianas e Lorentzianas com larguras de linha específicas. É sabido que as linhas ressonantes reais não são tão simplificadas, apresentando assimetrias induzidas por efeitos dinâmicos e variações do fator  $g$  das espécies ressonantes ( $g$ -strain) (WEIL; BOLTON, 2007), de forma que tal aproximação impõe restrições à interpretação de nossos resultados. Contudo, visando avaliar a influência da forma de linha das LRs no espectro obtido, diferentes valores de  $\Delta H_{1/2}$  e  $\alpha$  foram avaliados. A Figura 3.19 ilustra a influência da presença de linhas com diferentes larguras,  $\Delta H_{1/2}$ . Nestes casos sinais significativos no canal

$Y$  só puderam ser obtidos considerando-se certa defasagem,  $\Delta\phi \neq 0^\circ$ .

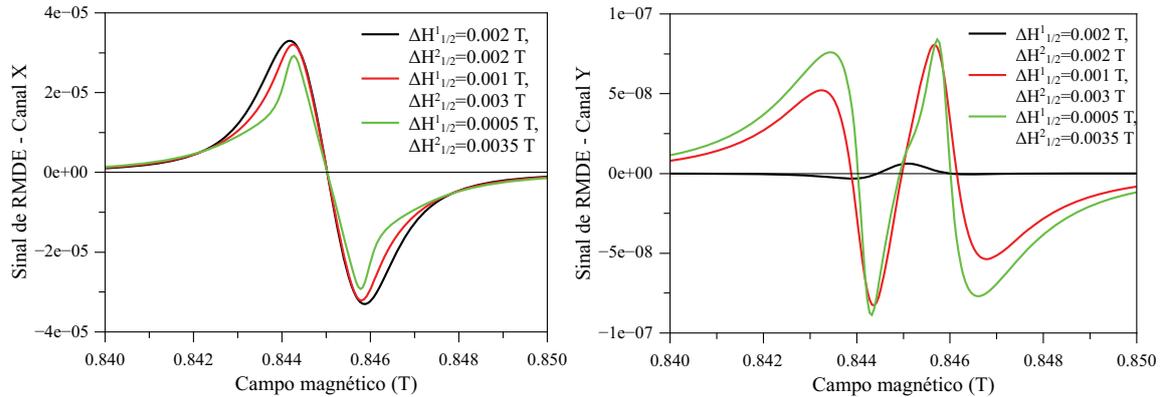


Figura 3.19: Influência do parâmetro  $\Delta H_{1/2}$  no espectro de RMDE obtido pela abordagem CE. Para a observação do sinal em  $Y$  considerou-se  $\Delta\phi = 1^\circ$  em todos os casos apresentados.

Como se pode notar não é apenas a diferença em fator  $g$  que resulta em sinais significativos no canal  $Y$ , contudo, o formato de linha observado é bastante diferente dos apresentados nas Figuras 3.17 e 3.18. A diferença de largura de linha é, de fato, um parâmetro espectroscópico de grande relevância, uma vez que permite estimar a intensidade das interações hiperfinas (não resolvidas) experienciadas pelos entes responsáveis pelo sinal. O resultado acima apresentado sugere que a presença de entes ressonantes com diferentes acoplamentos hiperfinos poderia ser, em princípio, evidenciada pela análise de fase do espectro de RMDE.

A Figura 3.20 ilustra, por fim, a influência de linhas com diferentes proporções Gaussiana/Lorentziana no espectro. Tal situação, como anteriormente discutido, é de menor interesse, uma vez que o parâmetro  $\alpha$  está mais relacionado a uma aproximação matemática do que a uma situação física real. No entanto, conforme discutido por (SCHNEGG et al., 2012) tal peso poderia ser relacionado a características dinâmicas das LRs ocorrendo nos dispositivos. Como se pode observar, novamente um formato de linha distinto dos demais é obtido, similar ao da Figura 3.19.

A existência de sinais não nulos em  $Y$  em cada um dos casos acima apontados sugere que o mesmo está atrelado a variações da taxa de crescimento das linhas bases, não podendo, por exemplo ser observado quando  $H_{res}^1 = H_{res}^2$ ,  $\Delta H_{1/2}^1 = \Delta H_{1/2}^2$  e  $\alpha_1 = \alpha_2$ . Também nota-se a necessidade da existência de diferentes fases de resposta dos entes em questão em todos os casos.

De forma geral, os resultados obtidos reforçam a hipótese de que estes sinais estão associados à presença de linhas ressonantes com distintas características espectroscópicas, permitindo, inclusive prever qual a contribuição de cada fator para a forma do sinal esperado em quadratura.

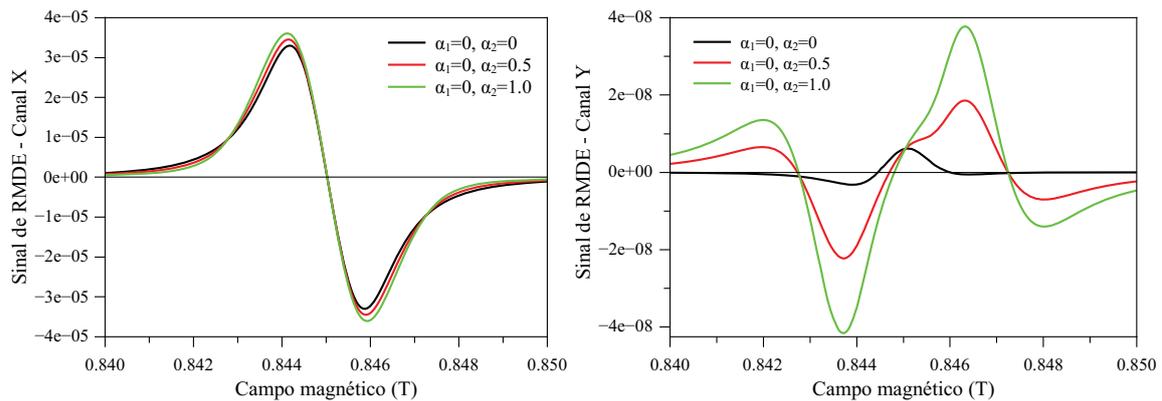


Figura 3.20: Influência do parâmetro  $\alpha$  no espectro de RMDE obtido pela abordagem CE.

No entanto o modelo aqui apresentado mostra-se pouco efetivo no ajuste das curvas experimentais. Da forma como foi construído, o modelo baseia-se na solução numérica de equações diferenciais envolvendo funções pseudo-Voigts não triviais (moduladas), as quais requerem uma discretização apropriada. Tal característica faz com que a análise dos sinais seja computacionalmente dispendiosa, impedindo o seu uso diretamente no ajuste de curvas experimentais.

Neste sentido, baseando-se no modelo CE acima descrito, uma abordagem simplificada foi desenvolvida a fim de possibilitar a extração de informações espectroscópicas com precisão e rapidez. Este trabalho foi desenvolvido em colaboração com o Dr. Douglas Marcel Gonçalves Leite e resultou no desenvolvimento de um software de ajuste/simulação, registrado no INPI (LEITE; BATAGIN-NETO; GRAEFF, 2012), denominado RESONA. Maiores detalhes acerca do programa e suas aproximações podem ser encontradas na referência (LEITE et al., 2013). Essencialmente, os mesmos resultados aqui apresentados são obtidos através do RESONA, no entanto, devido às simplificações empregadas no processo de integração, o ajuste de espectros experimentais são menos dispendiosos neste último.

### 3.3.1.3 Influência de efeitos capacitivos

Outra característica relevante a ser considerada, no que tange à existência de sinais em quadratura pela abordagem de CE, é a influência de efeitos capacitivos na resposta do sistema. Devido ao fato da amostra ser modelada por uma associação RC paralela, a mesma apresenta um comportamento típico de um filtro passa-baixa, de modo que uma resposta diferenciada é esperada quando a frequência de modulação se encontra acima da frequência de corte do dispositivo ( $1/RC$ ). Visando avaliar tal característica, diferentes valores da capacitância do circuito foram consideradas para uma mesma frequência de modulação (50 Hz).

Optou-se por se alterar a capacitância do dispositivo, ao invés da frequência, por questões técnicas, uma vez que uma maior discretização seria necessária para a solução das equações diferenciais em frequências maiores. São aqui apresentados resultados obtidos para dispositivos com  $\Delta H_{res} = 0$ ;  $\Delta\phi = 1$ ;  $\Delta H_{1/2}^1 = \Delta H_{1/2}^2 = 0,002$  e  $\alpha_1 = \alpha_2 = 0$ . Resultados similares foram obtidos nas situações ( $\Delta H_{res} = 0.0002$ ;  $\Delta\phi = 0$ ) e ( $\Delta H_{res} = 0$ ;  $\Delta\phi = 0$ ).

A Figura 3.21 apresenta os espectros normalizados obtidos considerando-se diferentes capacitâncias do dispositivo ( $C = 1.5 \times 10^{-4} - 1.5 \times 10^{-8}$ ) (valores estes apenas ilustrativos, que não são considerados realísticos). Na legenda são apresentadas as frequências de corte  $f_c = 1/R_a^0 C$  para cada caso. Optou-se por se apresentar os espectros normalizados, com relação ao sinal obtido em X, visando eliminar a influência da atenuação do sinal total induzida pela característica passa-baixa do circuito.

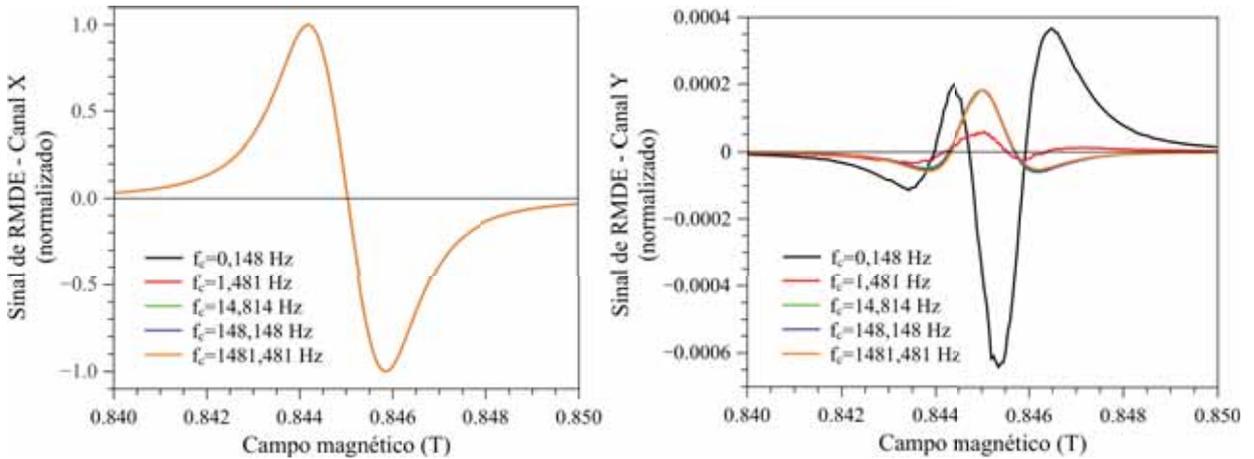


Figura 3.21: Influência de efeitos capacitivos no espectro de RMDE obtido pela abordagem CE (sinais normalizados com relação a X).

Como se pode notar, ao se empregar frequências superiores à  $f_c$  (frequência de corte do dispositivo), sinais similares aos observados nas Figuras 3.19 e 3.20 são obtidos no canal Y. Para frequências de modulação inferiores à  $f_c$ , o sinal  $OP_{var}$  é novamente recuperado (uma vez que o dispositivo considerado possui  $\Delta H_{res} = 0$ ).

Tal resultado evidencia a necessidade de se considerar frequências de modulação adequadas nos experimentos de RMDE, uma vez que os sinais obtidos no canal Y podem dever-se apenas a efeitos capacitivos e não à presença de diferentes entes ressonantes, conforme discutido na seção anterior.

### 3.3.1.4 Considerações gerais

De maneira geral os resultados obtidos da abordagem CE sugerem que sinais persistentes de RMDE observados no canal  $Y$  podem possuir origens diferenciadas. Formas de linha bastante específicas são obtidas quando considerada a resposta de distintos entes ressonantes no sistema, com  $\Delta H_{res} \neq 0$  e  $\Delta\phi \neq 0$ , ou seja, com distintos fatores  $g$  e tempos de resposta à modulação. Tais linhas são compatíveis com espectros já relatados na literatura (DERSCH; SCHWEITZER; STUKE, 1983; GÓMEZ et al., 2012), sendo de fato atribuídas à presença de duas ou mais LRs no sistema.

Através da presente abordagem pode-se também prever a presença de sinais diferenciados advindos de entes com fatores  $g$  iguais mas com formas de linha distintas. Tal situação é mais compatível com transições envolvendo um mesmo PDS (ou portador), contudo ocorrendo em regiões distintas do dispositivo. De fato uma distribuição de carga bastante heterogênea é esperada em dispositivos orgânicos, principalmente em se tratando de estruturas multicamadas. Deste modo, transições ocorrendo em diferentes secções e interfaces do dispositivo são esperadas apresentarem diferenças de fase e forma de linha entre si, resultando em valores de  $\Delta H_{1/2}$  e  $\alpha$  diferenciados, e assim nos sinais apresentados nas Figuras 3.19 e 3.20. Formas de linha similares às obtidas nesta situação já foram reportadas por Schaefer e colaboradores (SCHAEFER et al., 2009) no estudo de ftalocianinas de zinco, sendo também associadas à presença de dois ou mais processos respondendo com distintas fases relativas à modulação.

Por fim os resultados também indicam que sinais persistentes em quadratura podem resultar do uso de frequências de modulação superiores à frequência de corte,  $1/RC$ , dos dispositivos avaliados. Estes sinais são similares aos obtidos do estudo de formas de linha, contudo possuem uma origem diferente, estando associados ao efeito capacitivo do sistema. Tal resultado sugere que o conhecimento de características relacionadas à impedância do dispositivo podem contribuir na análise do efeito da modulação do campo magnético em experimentos de RMDE (o que será melhor avaliado na próxima seção).

Apesar da presente abordagem permitir avaliar características associadas à resposta dos sistemas à modulação de uma espécie de “fonte de corrente” induzida pela condição de ressonância, não é possível compreender detalhes acerca do mecanismo responsável pelas alterações. Neste sentido optou-se por ser empregado a aproximação de *Drift-Diffusion*, visando principalmente avaliar a influência das propriedades de transporte e recombinação dos portadores no sinal.

### 3.3.2 Abordagem de Equação de *Drift-Diffusion*

#### 3.3.2.1 Teste do software empregando-se dados da literatura

A fim de avaliar a qualidade das soluções obtidas através do software desenvolvido para a realização dos cálculos das EDDs, procurou-se inicialmente reproduzir resultados já publicados na literatura empregando-se uma metodologia similar. Para tanto, a referência (SCHMEITS, 2007) foi escolhida.

Neste trabalho a abordagem SSA foi empregada na análise do sinal de admitância de dispositivos baseados em MEH-PPV, visando avaliar características associadas à mobilidade de portadores e efeitos de capacitância negativa. Optou-se por se utilizar o trabalho desenvolvido por Schmeits, pois este apresenta uma série de gráficos contendo a maioria dos parâmetros passíveis de serem obtidos através do nosso cálculo, permitindo uma comparação razoável com a abordagem empregada, ao menos no que diz respeito à obtenção de soluções estacionárias e modulação de tensão (cálculo de impedância).

A Figura 3.22 ilustra a comparação entre as curvas de densidade de corrente de elétrons e buracos, bem como do perfil de recombinação, obtidas através do nosso software e publicadas na Ref. (SCHMEITS, 2007). Uma boa concordância é observada, validando as soluções estacionárias obtidas pelo software. É importante, no entanto, salientar que uma taxa de recombinação reduzida (com relação à taxa de Langevin) e constante (independente da mobilidade) teve de ser empregada a fim de reproduzir as curvas, uma vez que é esta a abordagem empregada no trabalho de Schmeits.

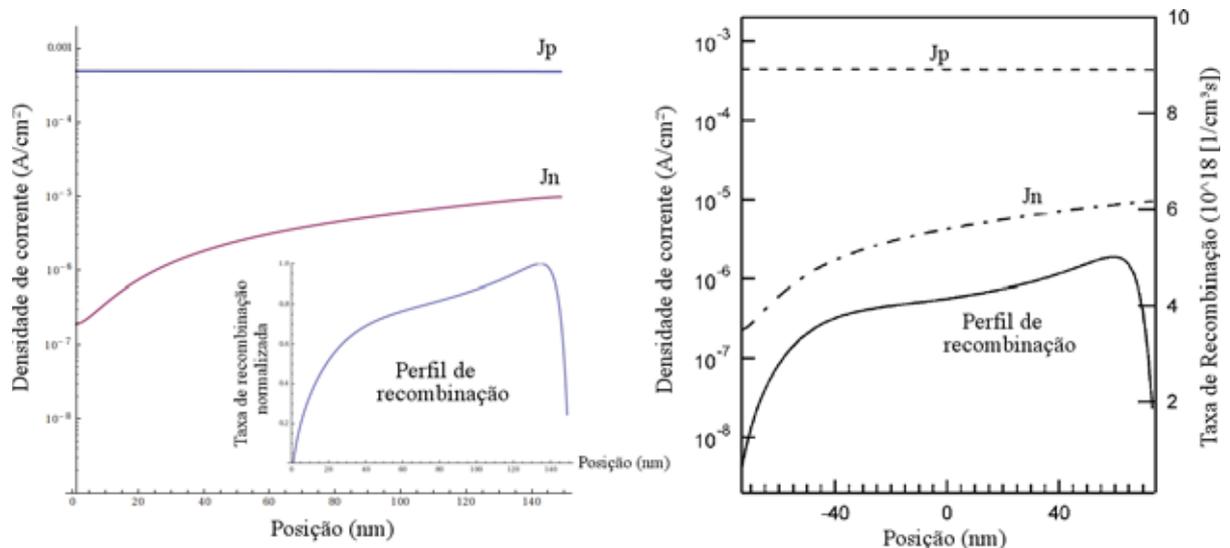


Figura 3.22: Comparação das densidades de correntes e perfil de recombinação obtidos através do software desenvolvido com valores publicados por Schmeits (2007).

A Figura 3.23 mostra a diferença esperada nas densidades estacionárias (e perfil de recombinação) quando a taxa de recombinação de Langevin (Equação (3.31)) é empregada. As densidades AC foram calculadas considerando-se a recombinação de Langevin, note-se que uma mesma tendência é observada com relação aos valores obtidos por Schmeits, as discrepâncias podem ser atribuídas ao uso de uma diferente taxa de recombinação no trabalho de referência ( $R = \text{constante}$ ).

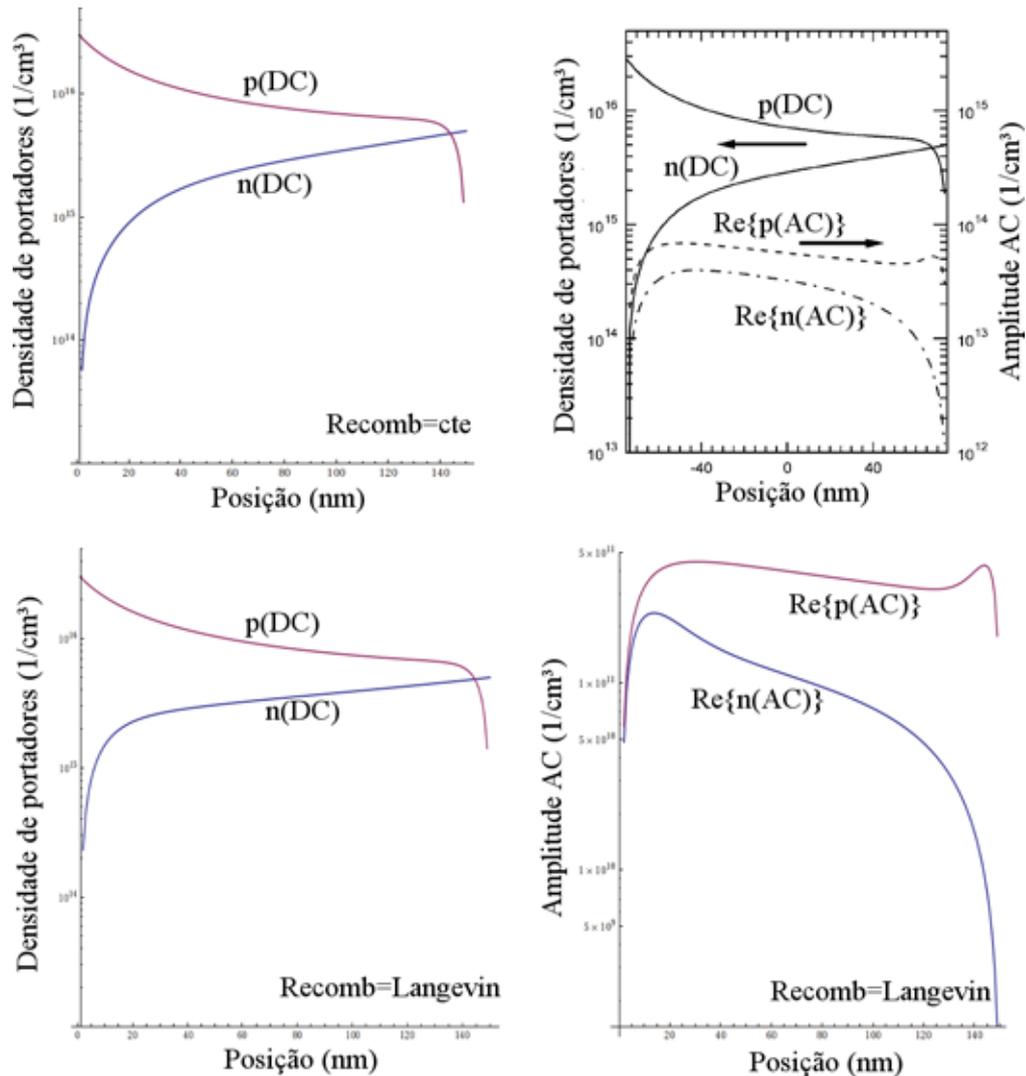


Figura 3.23: Comparação das densidades de portadores DC e AC obtidos através do software desenvolvido (empregando-se diferentes taxas de recombinação) com valores publicados por Schmeits (2007).

Por fim, a Figura 3.24 ilustra o cálculo da capacitância. As curvas apresentadas foram obtidas empregando-se diferentes pré-fatores  $R_L$  (Equação (3.31)) na taxa de recombinação de Langevin. Da mesma forma como obtido por (GOMMANS; KEMERINK; JANSSEN, 2005), uma significativa variação da capacitância é observada no limite de baixas frequências. Em

especial, para baixos valores de  $R_L$  ( $\sim 0.01$ ) o efeito de capacitância negativa, frequentemente relatado em OLEDs, pode ser reproduzido.

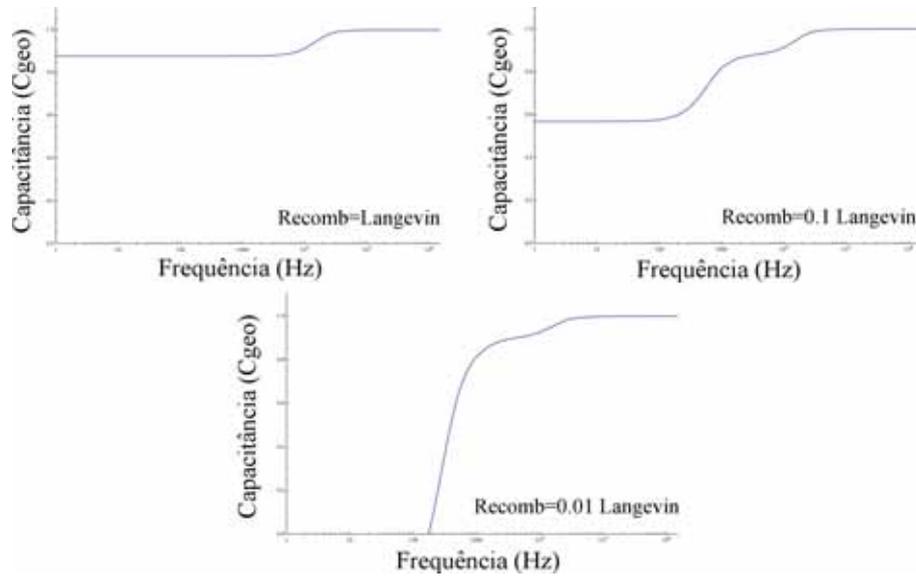


Figura 3.24: Cálculo da capacitância dos dispositivos avaliados por Schmeits empregando-se diferentes pré-fatores ( $R_L$ ) nas taxas de recombinação.

Essencialmente, os resultados acima descritos servem para confirmar o correto funcionamento do software desenvolvido, tanto para a obtenção de soluções estacionárias, como da resposta AC, permitindo, inclusive, a simulação de espectros de impedância dos dispositivos.

### 3.3.2.2 Análise de fase de espectros de RMDE

A Figura 3.25 apresenta o dispositivo modelo empregado na simulação do espectro de RMDE oriundo da modulação de  $R_L$  e  $\mu_k^0$ .

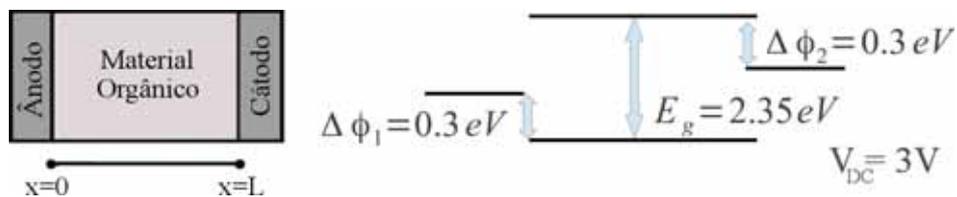


Figura 3.25: Circuito modelo considerado nos cálculos.

Trata-se de um dispositivo simples de espessura  $L = 150$  nm apresentando apenas uma camada orgânica, com *gap* de energia dado por  $E_g$  e eletrodos que apresentam uma barreira de injeção,  $\Delta\phi_k$ , tomada como constante. Os parâmetros apresentados na figura foram empregados nos cálculos, exceto quando discriminados explicitamente com valores diferentes.

Diferentes parâmetros foram variados a fim de estimar a influência destes no espectro de RMDE em quadratura, definindo, deste modo, diferentes dispositivos. Os mesmos parâmetros  $E_{n0} = E_{p0} = 5 \times 10^6$  (Equação (3.30)) foram empregados em todos os dispositivos nos cálculos de mobilidade. No processo de discretização, o sistema foi dividido em 300 sítios, considerando-se a arquitetura apresentada na Figura 3.25 para o cálculo das barreiras de injeção e definição das condições de contorno. Abaixo são elencados os parâmetros avaliados:

- frequência de modulação;
- mobilidade dos portadores;
- eletrodos;
- tensão DC.

Uma diferença de campo ressonante entre elétrons e buracos (posição do pico das Gaussianas),  $|H_{res}^e - H_{res}^h| = 0,0001$  T foi considerada para descrever a transição de  $\mu_e^0$  e  $\mu_p^0$ . Como é esperado que o parâmetro  $R_L$  seja influenciado por ambas as ressonâncias, de elétrons e buracos, a variação de  $R_L$  foi tomada pela soma normalizada das transições destes. A Figura 3.26 ilustra estas considerações.

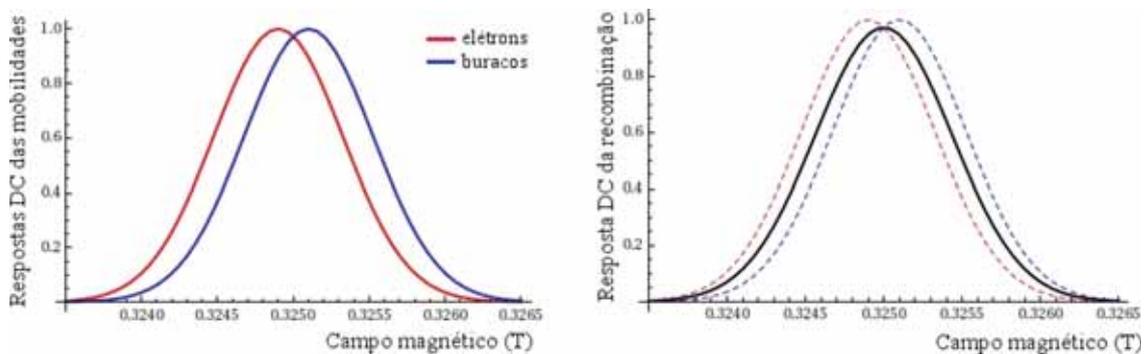


Figura 3.26: Representação esquemática das respostas DC das mobilidades e da recombinação em função do campo magnético aplicado.

Considerando-se a forma como as transições acima foram definidas, pelo modelo aqui apresentado é possível avaliar apenas a influência de distintos PDS (mobilidade e recombinação) no espectro de RMDE. Uma vez que a contribuição de elétrons e buracos é tomada como uma média na recombinação, é impossível, em princípio, distinguir a contribuição de cada portador para este PDS.

### a) Influência da mobilidade e frequência de modulação

A fim de avaliar a influência da mobilidade dos portadores e frequência de modulação três situações distintas foram consideradas:

1. simulação de um mesmo dispositivo considerando diferentes frequências de modulação;
2. simulação de sistemas simétricos ( $\mu_n^0 = \mu_p^0$ ) com alta e baixa mobilidade;
3. simulação de sistemas com mobilidades diferentes para elétrons e buracos.

A Tabela 3.3 descreve quais os parâmetros variados, associando-os às respectivas figuras nas quais os espectros obtidos são apresentados.

Tabela 3.3: Parâmetros empregados na simulação dos sinais de RMDE pela abordagem EDD-SSA: Influência da mobilidade e frequência de modulação.

Número do Dispositivo (Figura)	Parâmetros					
	$\mu_n^0(0)$ ( $m^2/V.s$ )	$\mu_p^0(0)$ ( $m^2/V.s$ )	$R_L$	$\Delta R_L^{DC}$ ( $\times R_L$ )	$\Delta \mu_k^{0 DC}$ ( $\times \mu_k^{0 DC}$ )	$f_{mod}$ (Hz)
01 (3.27a)	$1 \times 10^{-10}$	$1 \times 10^{-10}$	1	$1 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-6}$	100
01 (3.27b)	$1 \times 10^{-10}$	$1 \times 10^{-10}$	1	$1 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-6}$	1000
02 (3.28a)	$1 \times 10^{-12}$	$1 \times 10^{-12}$	1	$1 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-6}$	100
02 (3.28b)	$1 \times 10^{-12}$	$1 \times 10^{-12}$	1	$1 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-6}$	1000
03 (3.29a)	$1 \times 10^{-11}$	$1 \times 10^{-12}$	1	$1 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-6}$	100
03 (3.29b)	$1 \times 10^{-11}$	$1 \times 10^{-12}$	1	$1 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-6}$	1000
03 (3.30)	$1 \times 10^{-11}$	$1 \times 10^{-12}$	1	$1 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-6}$	10-1000
03' (3.30)	$1 \times 10^{-12}$	$1 \times 10^{-11}$	1	$1 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-6}$	10-1000

A Figura 3.27 apresenta os espectros resultantes do dispositivo 01, com iguais mobilidades de elétrons e buracos para duas distintas frequências de modulação. Neste sistema valores relativamente altos de  $\mu_k^0$  foram considerados, sendo cerca de 1 a 2 ordens de grandeza superiores, por exemplo, a mobilidade de portadores no MEH-PPV (MARTENS; HUIBERTS; BLOM, 2000).

Os canais X e Y representam, respectivamente, o sinal principal da densidade de corrente AC total ( $J_t^{AC}$ ) e o sinal persistente obtido em quadratura após a rotação da fase de detecção (realizada visando minimizar o sinal no canal Y de forma similar ao apresentado na Figura 3.4).

Os sinais em ambos os canais foram normalizados em relação ao sinal observado em X. São também apresentados os argumentos, tomados como a fase relativa entre as componentes real e imaginária da densidade de corrente AC do dispositivo, bem como o ângulo de detecção considerado para a obtenção dos sinais X e Y apresentados (linha tracejada).

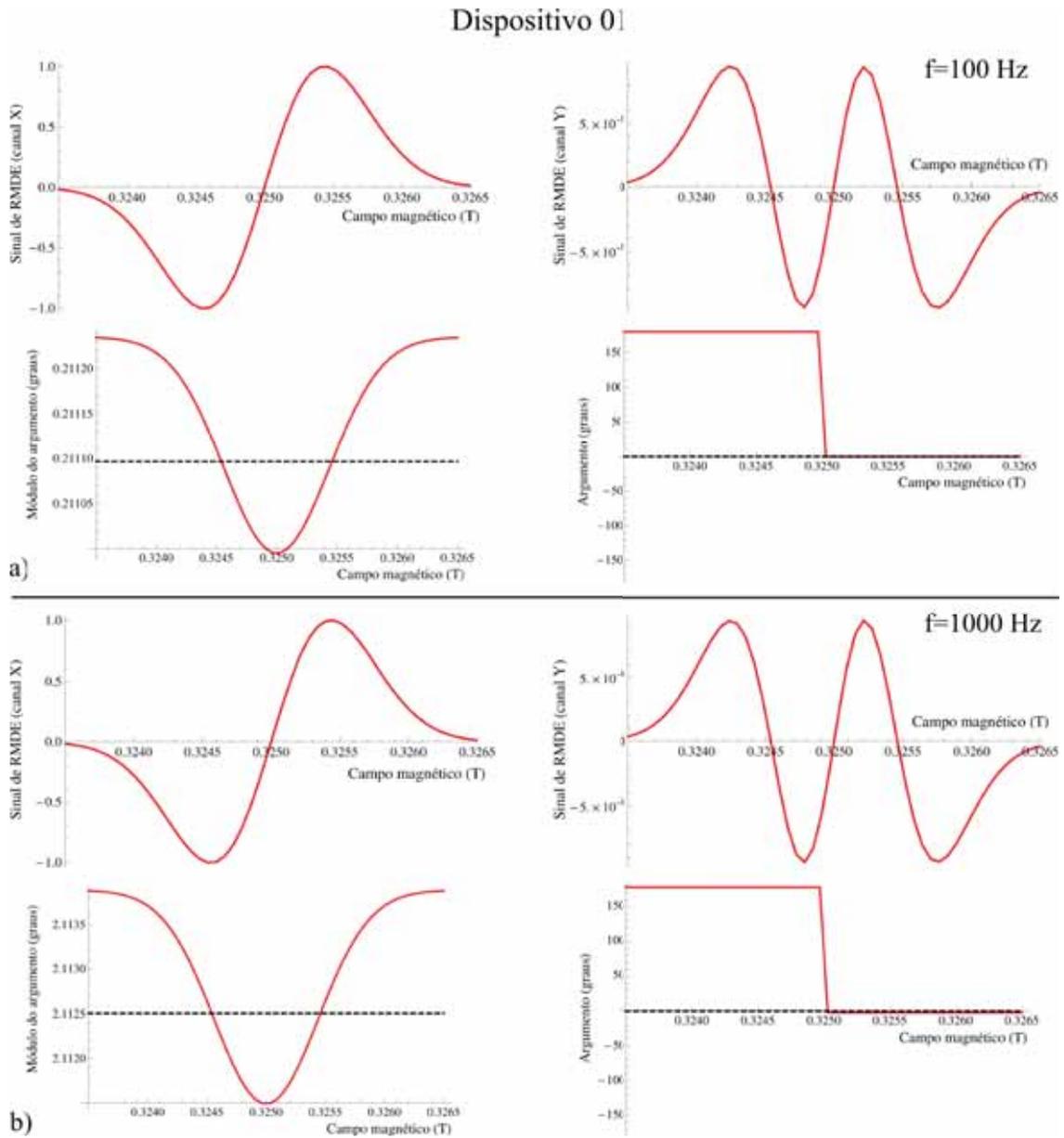


Figura 3.27: Sinais obtidos da análise de SSA relativos às componentes IP (canal X) e OP (canal Y) do dispositivo 01 ( $\mu_n^0 = \mu_p^0 = 1 \times 10^{-10} m^2/V.s$ ) empregando-se diferentes frequências de modulação.

Como se pode notar, o sinal total observado em X é negativo (primeira derivada de uma Gaussiana negativa), indicando que o principal efeito da ressonância na resposta do dispositivo é uma redução (*quenching*) na densidade de corrente. Um sinal positivo (*enhancing*) de  $\Delta J_t^{AC}$  seria esperado se o efeito fosse dominado pela mobilidade dos portadores, uma vez que

é atribuído um acréscimo de  $\mu_k^0$  à condição de ressonância. Por outro lado, uma vez que a recombinação “remove” elétrons (e buracos) livres do dispositivo, espera-se uma redução na corrente em função do aumento de  $R_L$ , ao menos em tensões baixas como as empregadas no presente estudo. Neste sentido, o resultado apresentado indica que a recombinação é o processo dominante na resposta do sistema.

Para o dispositivo 01, observa-se também uma componente não nula com amplitude bastante baixa no canal  $Y$ . Sinais bastante similares, tanto em formato, como em amplitude, foram também obtidos ao se considerar apenas a modulação (e variação Gaussiana) do parâmetro  $R_L$  (resultados não apresentados, por simplicidade), o que sugere que o referido sinal deve-se principalmente à recombinação.

Outra característica relevante apresentada na Figura 3.27 é o formato aproximadamente Gaussiano obtido para a variação do módulo da fase (normalizada para valores entre 0 e  $90^\circ$ ). Tal fato sugere que as alterações de fase podem estar associadas à evolução dos parâmetros  $R_L$  e  $\mu_k^0$  durante a ressonância (curvas apresentadas na Figura 3.26).

A alteração destes parâmetros influenciam nas soluções estacionárias  $S_i$  obtidas para cada “valor do campo magnético” (pontos pretos na Figura 3.13). Diferentes soluções  $S_i$ , por sua vez, resultam em uma resposta distinta às perturbações, de modo que a fase relativa da corrente vai sendo modificada conforme nos aproximamos da condição de ressonância (máxima variação dos parâmetros). Dada a variação da fase relativa, é impossível projetar todo o sinal em um único canal, fazendo com que parte do sinal em  $X$  permaneça representado em  $Y$ . Tal resultado sugere que a presença de sinais no canal  $Y$  pode estar associada a efeitos de segunda ordem, mais relacionados à mudança da distribuição de carga nos dispositivos durante a ressonância, do que à presença de diferentes LRs.

A Figura 3.27 também apresenta um aumento relativo da intensidade do sinal em  $Y$  com relação à frequência de modulação. De modo geral observa-se um aumento de uma ordem de grandeza do valor máximo do sinal a 1000 Hz em comparação com o espectro obtido a 100 Hz; o que sugere que em altas frequências o efeito de segunda ordem torna-se mais evidente.

A Figura 3.28 apresenta os espectros resultantes e as fases relativas obtidas para o dispositivo 02, com iguais mobilidades de elétrons e buracos, no entanto com valores de  $\mu_k^0$  duas ordens de grandeza inferiores aos empregados na obtenção da Figura 3.27.

No caso do dispositivo 02 observa-se a mesma forma de linha e padrão de variação da fase obtidas para o dispositivo 01. De forma análoga ao dispositivo anterior, espectros bastante similares foram obtidos considerando-se apenas a modulação de  $R_L$  (dados não apresentados),

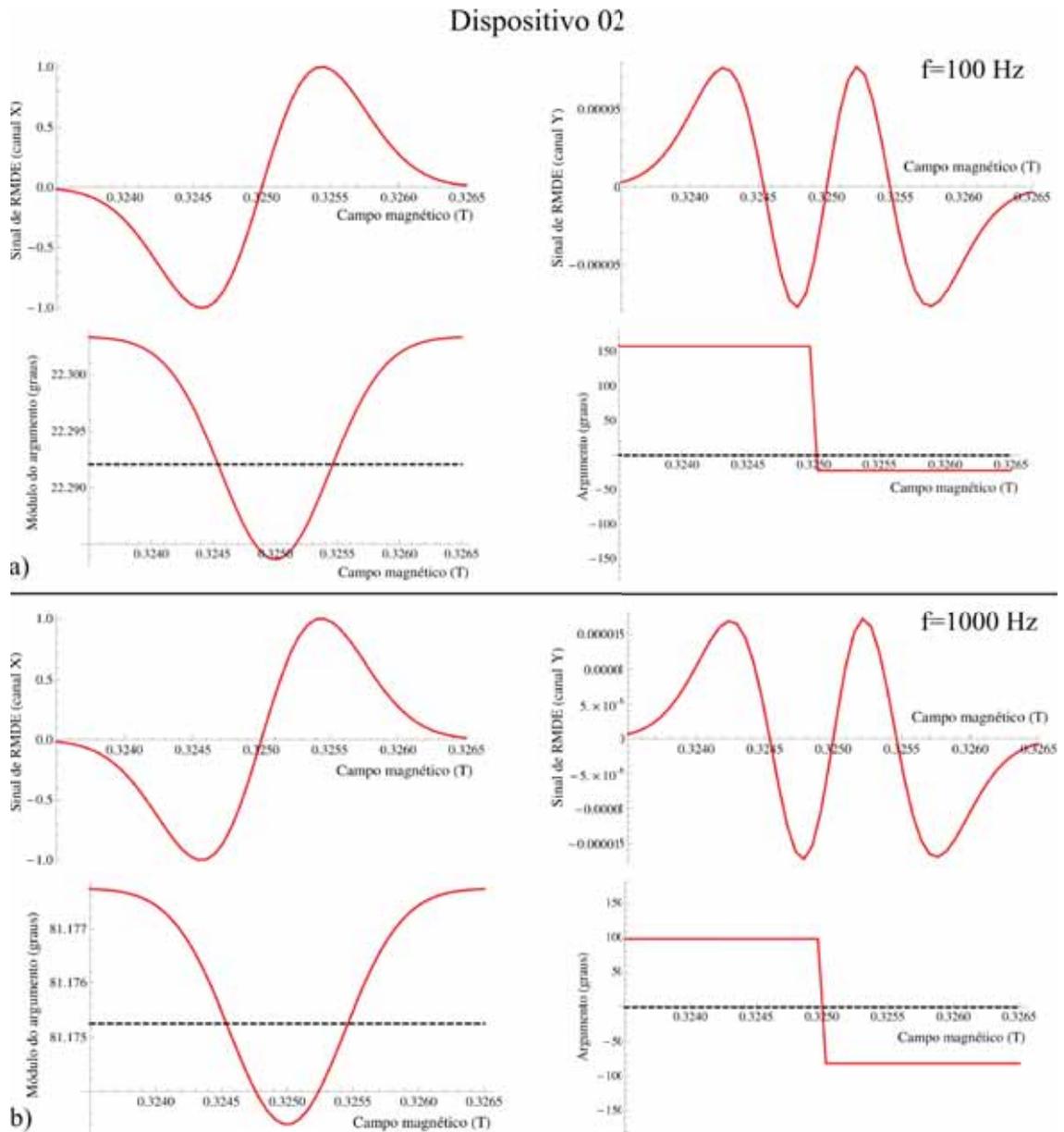


Figura 3.28: Sinais obtidos da análise de SSA relativos às componentes IP (canal X) e OP (canal Y) do dispositivo 02 ( $\mu_n^0 = \mu_p^0 = 1 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{V.s}$ ) empregando-se diferentes frequências de modulação.

reforçando a hipótese de que esta forma de linha deve-se principalmente à recombinação.

Nota-se também neste dispositivo uma maior intensidade relativa do sinal em Y, em comparação aos valores obtidos na mesmas frequências para o dispositivo 01. Tal resultado sugere que o sinal em quadratura é mais facilmente observado em dispositivos com menor mobilidade relativa, o que é de fato compatível com dados experimentais que indicam ser difícil a observação destes em sistemas cristalinos. De fato, em materiais de baixa mobilidade, como materiais orgânicos amorfos, o tempo de trânsito dos portadores é da ordem do inverso das frequências de

modulação tipicamente empregadas, de modo que a dinâmica dos carregadores de carga pode, em princípio, ser mais afetada pela excitação oscilante.

Pode-se também observar que a corrente  $J_{AC}$  obtida a 1000 Hz se encontra defasada em aproximadamente  $90^\circ$  com a excitação, o que sugere que este dispositivo tem um caráter bastante capacitivo nesta frequência. Tal resultado pode ser atribuído à baixa condutividade desta amostra, principalmente devido aos baixos valores de mobilidade empregados. Nota-se também que, diferentemente do dispositivo 01, o valor relativo do sinal em  $Y$  obtido para a frequência de 1000 Hz é inferior ao de 100 Hz, o que sugere que o sinal persistente pode estar associado à impedância do dispositivo em estudo (tal possibilidade será melhor discutida posteriormente).

É importante salientar que a forma de linha obtida para ambos os dispositivos, 01 e 02, tem sido de fato observada na literatura, sendo compatível com os sinais reportados por Schaefer e colaboradores no estudo de ftalocianinas de zinco (SCHAEFER et al., 2009). Neste trabalho, um sinal persistente em quadratura foi observado em experimentos de RMDE somente durante a iluminação das amostras. Tal característica reforça a hipótese deste sinal estar associado à mudança abrupta da densidade de carga dentro de dispositivo, principalmente devido ao aumento da recombinação na condição de ressonância.

A Figura 3.29 apresenta os espectros e fases relativas obtidas para o dispositivo 03, cujas mobilidades de elétrons e buracos diferem por uma ordem de grandeza entre si.

Neste dispositivo, uma forma de linha diferenciada é observada no canal  $Y$  com uma alteração no comportamento da fase relativa. A forma de linha obtida é similar à reportada por Gómez *et al.* (GÓMEZ et al., 2012) e Dersch *et al.* (DERSCH; SCHWEITZER; STUKE, 1983) em estudos de dispositivos baseados em  $Alq_3$  e  $a:Si$ , respectivamente. Gómez e colaboradores atribuem a existência do sinal em quadratura à presença de um PDS envolvendo distintos entes ressonantes. No trabalho de Dersch e colaboradores tal sinal é associado a distintos PDSs ocorrendo concomitantemente no sistema, o qual é mais compatível com a nossa abordagem. Os resultados apresentados sugerem a relevância da diferença de mobilidade na observação destes sinais, sugerindo que o tempo de resposta (elétrica) dos portadores pode desempenhar um papel importante no efeito.

Os sinais observados em  $Y$  são relativamente mais intensos do que os obtidos para os dispositivos 01 e 02. De forma similar ao observado para o dispositivo 01, o sinal em  $Y$  apresenta um aumento de amplitude em função da frequência; contudo, nota-se que se trata de um aumento relativo inferior ao obtido no primeiro dispositivo.

Outra característica relevante do espectro do canal  $Y$  da Figura 3.29 é o deslocamento re-

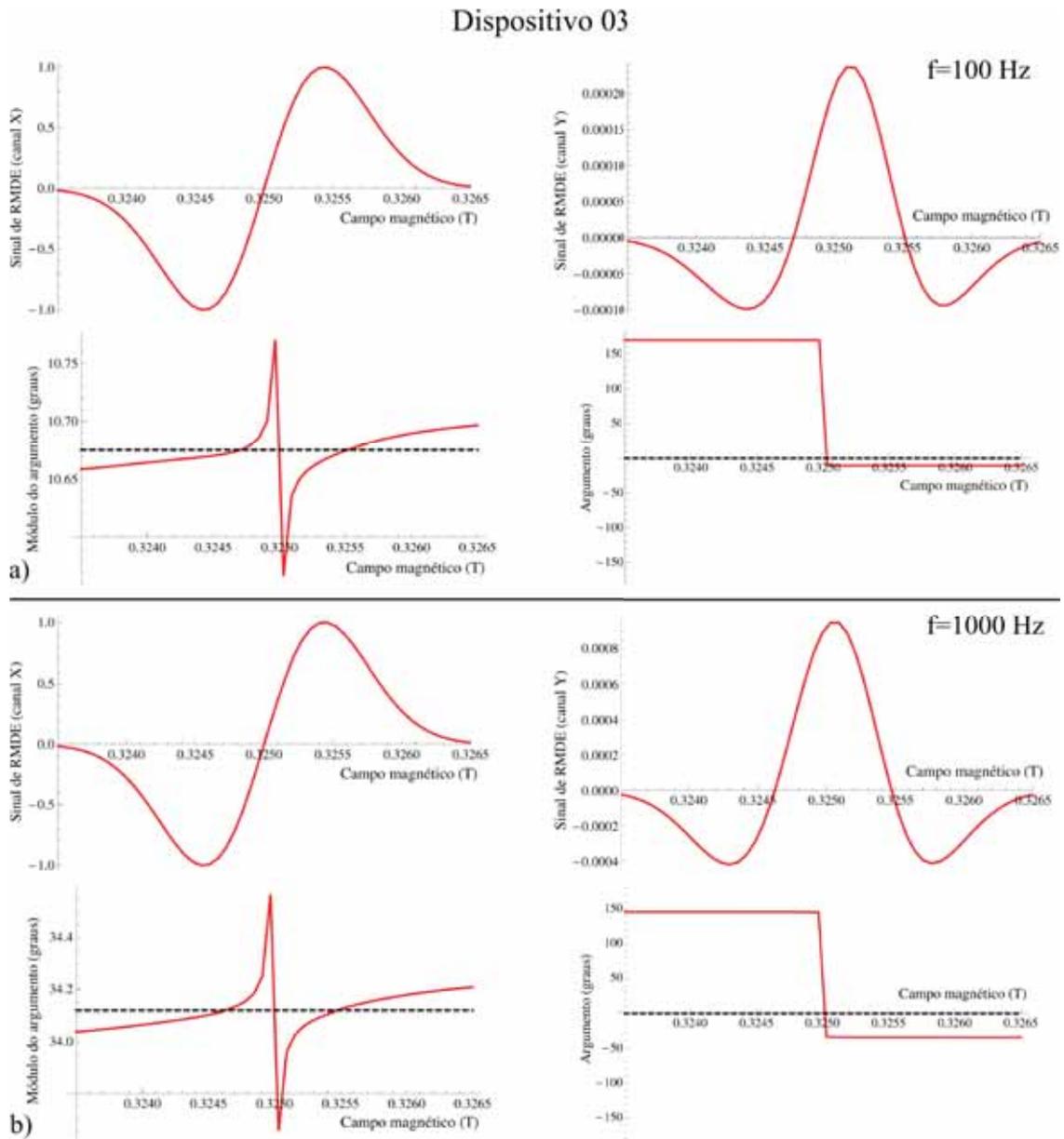


Figura 3.29: Sinais obtidos da análise de SSA relativos às componentes IP (canal X) e OP (canal Y) do dispositivo 03 ( $\mu_n^0 = 1 \times 10^{-11}$  e  $\mu_p^0 = 1 \times 10^{-12} m^2/V.s$ ) empregando-se diferentes frequências de modulação.

lativo observado com relação à posição central do espectro. A Figura 3.30 ilustra melhor este efeito para diferentes frequências de modulação com relação aos dispositivos 03 e 03'.

Ambos os dispositivos apresentam portadores com mobilidades distintas ( $\mu_i^0/\mu_j^0 \approx 1$  ordem de grandeza), diferindo com relação a qual dos portadores é atribuída à maior mobilidade (dispositivo 03:  $\mu_n^0(0) = 1 \times 10^{-11}$  e  $\mu_p^0(0) = 1 \times 10^{-12}$ ; dispositivo 03':  $\mu_n^0(0) = 1 \times 10^{-12}$  e  $\mu_p^0(0) = 1 \times 10^{-11}$ ). Em cada curva nota-se que o espectro apresenta um deslocamento na direção do campo ressonante, referente ao portador de maior mobilidade, principalmente em

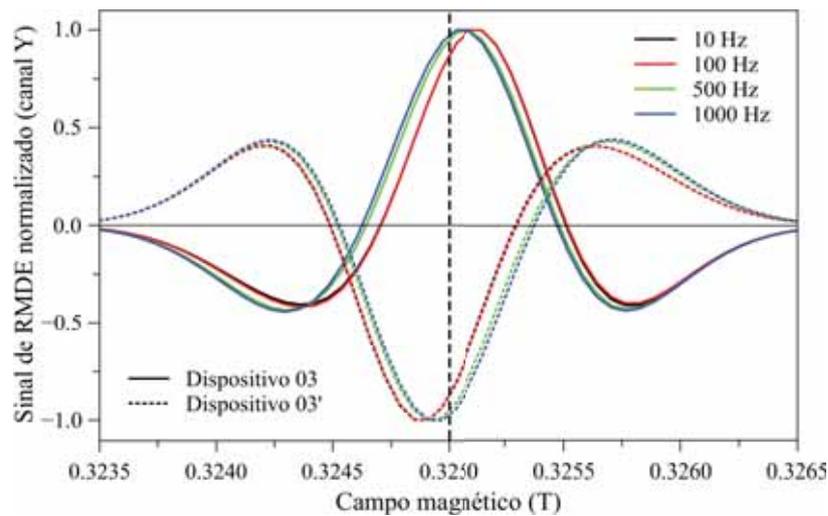


Figura 3.30: Comparação dos sinais obtidos no canal  $Y$  para os dispositivos 03 e 03' para diferentes valores de  $f_{mod}$ .

baixas frequências de modulação. Em altas frequências observa-se a convergência dos sinais para a posição do campo ressonante central (média do campo de elétrons e buracos), referente à recombinação (Figura 3.26). Outra característica relevante observada na Figura 3.30 é presença de sinais opostos nos dispositivos, sendo um predominantemente positivo e outro predominantemente negativo com relação ao eixo  $Y$ .

A dependência observada com a frequência e a mobilidade sugere que o sinal em  $Y$  depende do tempo de resposta elétrica dos portadores em questão. No entanto, é também razoável supor que tal dependência esteja relacionada com a densidade de portadores no dispositivo. Uma vez que ambos os portadores experienciam uma mesma barreira de injeção, uma maior densidade de portadores de alta mobilidade é esperada no interior dos dispositivos, o que poderia fazer com que estes apresentassem uma maior influência no sinal obtido em  $90^\circ$ .

A fim de melhor compreender as características dos espectros apresentados nas Figuras 3.27-3.30 é interessante avaliar qual a origem do sinal observado. Para tanto devemos fazer algumas considerações:

- i) o sinal total é composto da soma vetorial de três componentes com fases *a priori* distintas, relacionadas à mobilidade de elétrons, mobilidade de buracos e recombinação. O termo de recombinação tende a reduzir a densidade de corrente, enquanto que os termos relacionados à mobilidade tendem a promover um aumento da mesma. Cada um destes vetores possui uma fase distinta com relação à excitação externa, no entanto, uma vez que possuem efeitos contrários na densidade de corrente, a fase relativa entre mobilidade e recombinação deve ser de aproximadamente  $\pi$ . A defasagem entre as mobilidades

aparentemente depende da distribuição das densidades de carga no dispositivo ou da diferença do valor DC das mobilidades. A maximização do sinal em  $X$  é obtida pela variação do ângulo de detecção, alinhando o vetor resultante ao eixo  $X'$  rotacionado. Tal procedimento é exemplificado no esquema hipotético (simplificado) apresentado na Figura 3.31.

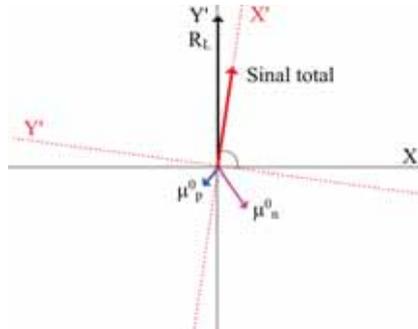


Figura 3.31: Esquema hipotético de um sinal composto de 3 componentes para a exemplificação simplificada de características do sinal obtido do experimento de RMDE.

Nesta representação o eixo  $X'$  contém o sinal maximizado da amostra (com a maior projeção possível neste eixo), enquanto que o eixo  $Y'$  contém a soma vetorial das projeções de todos os componentes. O caso específico apresentado é compatível com o resultado esperado para o dispositivo 03, onde a mobilidade dos elétrons é superior à dos buracos e a densidade destes portadores é maior ao longo do dispositivo. Neste sentido, espera-se que a componente associada ao buraco tenha uma participação inferior na composição do espectro, de modo que o sinal resultante está mais associado à soma das projeções de  $R_L$  e  $\mu_n^0$ , deslocando o espectro para o campo ressonante de  $\mu_n^0$ .

A Figura 3.32 apresenta um esquema simplificado que auxilia a compreensão dos sinais observados no canal  $Y$ .

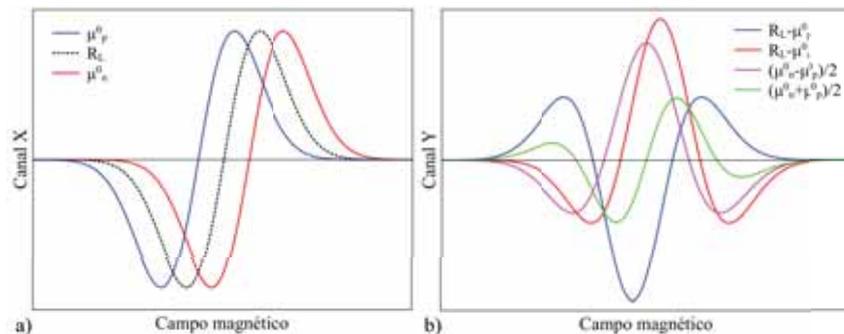


Figura 3.32: *a)* Representação da posição dos sinais em  $X$  dos distintos PDSs. *b)* Esquema simplificado da formação do sinal observado no canal  $Y$  em função dos componentes com maior projeção no eixo rotacionado  $Y'$ .

Como se pode notar, o espectro apresenta uma variação significativa, dependendo de quais componentes possuem uma maior projeção no eixo rotacionado ( $Y'$ ), bem como do ângulo relativo entre estas componentes (que definem se sinais serão somados ou subtraídos). Em especial nota-se que a soma das componentes  $\mu_k^0$  resultam em um sinal similar ao obtido para os dispositivos 01 e 02, sugerindo que a soma das mobilidades pode também contribuir para a formação destes sinais, dependendo da fase relativa entre eles.

- ii) O deslocamento do espectro com o aumento da frequência, observado na Figura 3.30, sugere uma alteração nos ângulos e intensidades relativas das mobilidades de elétrons e buracos no dispositivo. Aparentemente as contribuições de cada portador ficam mais simétricas em altas frequências, de modo que o sinal total é dominado ainda mais pela recombinação, resultando assim no deslocamento do espectro para o campo ressonante central ( $H_0$ ).
- iii) O aumento da intensidade relativa no canal  $Y$  com a frequência pode ser associado às características RC do dispositivo. Uma vez que o sistema passa a funcionar como um filtro passa baixa, a amplitude total do sinal modulado é reduzida. A variação das componentes reais e imaginárias (em fase e em  $90^\circ$  com a modulação) é governada pela impedância do dispositivo em diferentes frequências e será melhor discutida posteriormente.

Os resultados até então apresentados sugerem a existência de duas formas de linha distintas relacionadas aos sinais persistentes no canal  $Y$ . As formas de linha ilustradas nas Figuras 3.27 e 3.28 estão aparentemente associadas a efeitos capacitivos, advindos da alteração da densidade de cargas no dispositivo durante a ressonância, o que é compatível com os resultados obtidos da abordagem de CE (efeitos capacitivos). Aparentemente este tipo de sinal deve-se principalmente à modulação da recombinação, uma vez que formas de linha similares às apresentadas na Figura 3.27 foram obtidas para todos os dispositivos (inclusive o dispositivo 03), quando considerada apenas a modulação (e variação Gaussiana) do coeficiente de recombinação,  $R_L$  (dados não apresentados).

Os espectros apresentados na Figura 3.29 sugerem que a modulação da mobilidade de carregadores de carga com diferentes tempos de resposta (e densidade ao longo do dispositivo) pode resultar em sinais diferenciados no canal  $Y$ , os quais dependem da defasagem relativa entre as respostas dos portadores.

## **b) Influência dos eletrodos**

A fim de melhor avaliar a relevância dos eletrodos empregados na fabricação dos dispositivos no sinal RMDE, sistemas com parâmetros idênticos e distintas barreiras de injeção de

elétrons e buracos foram estudados.

A Tabela 3.4 descreve os parâmetros variados, associando-os às respectivas figuras nas quais os referidos espectros são apresentados. A fim de facilitar a análise da influência das barreiras de injeção no espectro, considerou-se dispositivos com mobilidades de elétrons e buracos iguais, similares ao dispositivo 02. Considerou-se uma variação de 0,1 eV na função trabalho de cada eletrodo, visando manter a mesma tensão interna (*built-in voltage*).

Tabela 3.4: Parâmetros empregados na simulação dos sinais de RMDE pela abordagem EDD-SSA: Influência dos eletrodos.

Número do Dispositivo (Figura)	Parâmetros							
	$\mu_n^0(0)$ ( $m^2/V.s$ )	$\mu_p^0(0)$ ( $m^2/V.s$ )	$R_L$	$\Delta R_L^{DC}$ ( $\times R_L$ )	$\Delta \mu_k^{0 DC}$ ( $\times \mu_k^{0 DC}$ )	$\Delta \phi_1$ (eV)	$\Delta \phi_2$ (eV)	$f_{mod}$ (Hz)
02 (3.28a)	$1 \times 10^{-12}$	$1 \times 10^{-12}$	1	$1 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-6}$	0,3	0,3	100
02 (3.28b)	$1 \times 10^{-12}$	$1 \times 10^{-12}$	1	$1 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-6}$	0,3	0,3	1000
04 (3.33a)	$1 \times 10^{-12}$	$1 \times 10^{-12}$	1	$1 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-6}$	0,2	0,4	100
04 (3.33b)	$1 \times 10^{-12}$	$1 \times 10^{-12}$	1	$1 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-6}$	0,2	0,4	1000
04' (3.34a)	$1 \times 10^{-12}$	$1 \times 10^{-12}$	1	$1 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-6}$	0,4	0,2	100
04' (3.34b)	$1 \times 10^{-12}$	$1 \times 10^{-12}$	1	$1 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-6}$	0,4	0,2	1000

As Figuras 3.33 e 3.34 apresentam os espectros obtidos nos canais X e Y para os dispositivos 04 e 04', definidos na Tabela 3.4.

Como se pode notar, diferentes respostas são obtidas para estes dispositivos. De modo geral o sinal em Y apresenta sinais opostos e levemente deslocados com relação à posição central do espectro, de forma similar ao observado para o dispositivo 03. No presente caso, o deslocamento se dá na direção do campo ressonante referente ao carregador que apresenta uma menor barreira de injeção, ou seja, está associado ao portador em maior quantidade no dispositivo. De forma similar ao observado para os dispositivos 03 e 03', nota-se o deslocamento do espectro para a posição do campo central em altas frequências, sendo que o deslocamento total observado para estes dispositivos é mais efetivo.

A Figura 3.35 apresenta a comparação referente ao sinal do canal Y obtido, em diferentes frequências, para os dispositivos 04 e 04'. Como se pode observar, o efeito dos eletrodos é similar ao observado para as diferentes mobilidades.

Os resultados apresentados sugerem que a densidade de portadores no dispositivo é realmente um fator chave na observação do referido sinal em Y, sugerindo que o desbalanço de

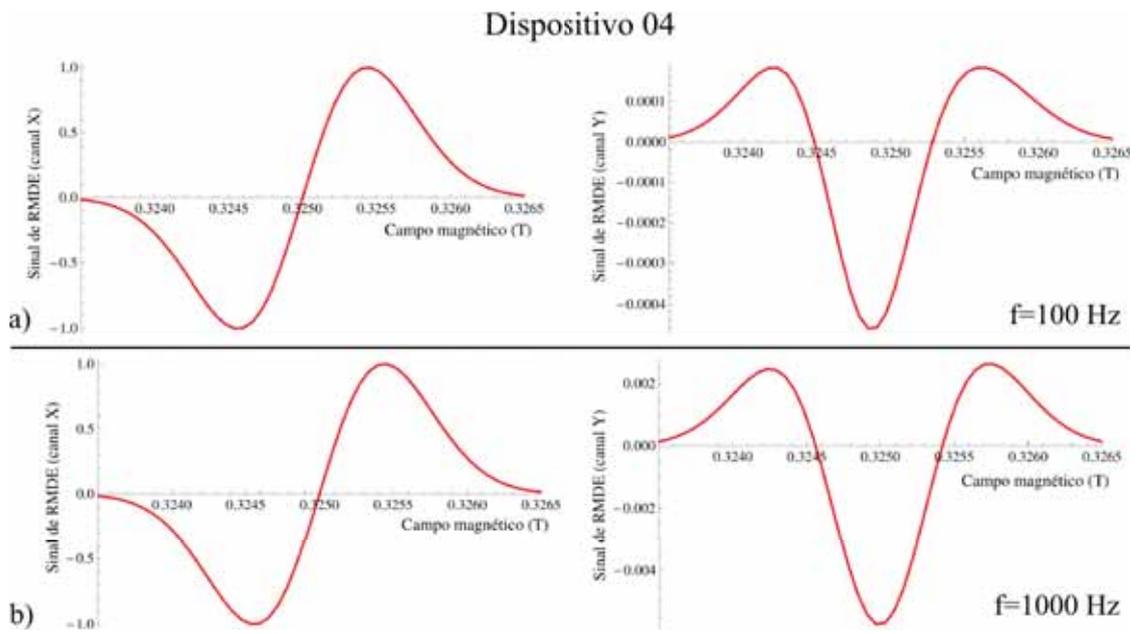


Figura 3.33: Sinais obtidos da análise de SSA relativos às componentes IP (canal X) e OP (canal Y) do dispositivo 04 empregando-se diferentes frequências de modulação.

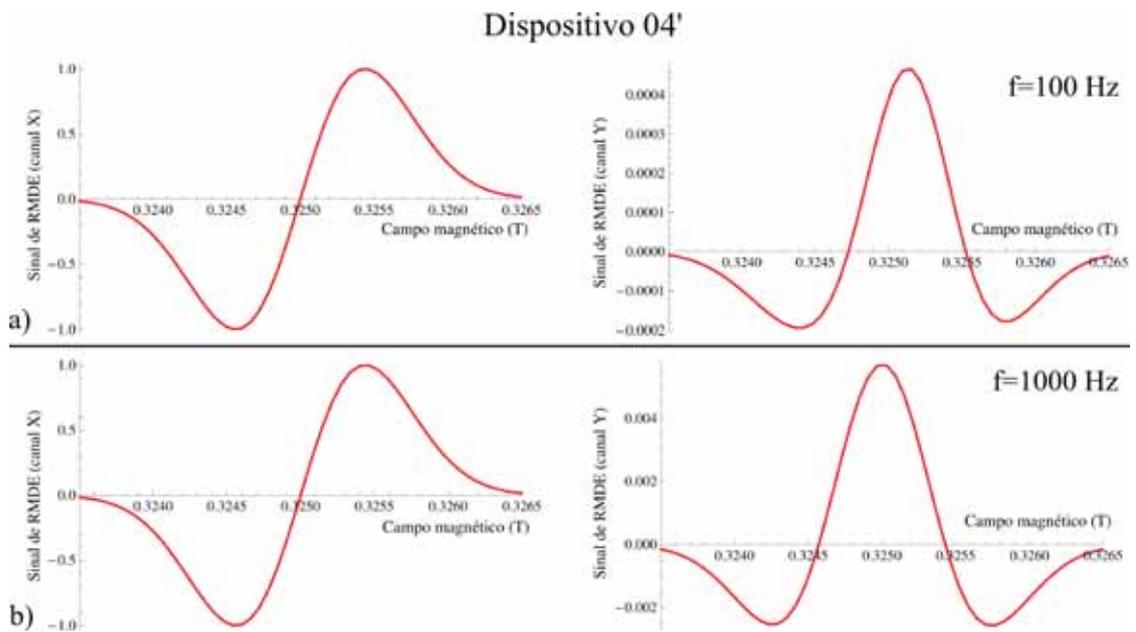


Figura 3.34: Sinais obtidos da análise de SSA relativos às componentes IP (canal X) e OP (canal Y) do dispositivo 04' empregando-se diferentes frequências de modulação.

carga pode influenciar a fase relativa entre a modulação das mobilidades dos portadores. Nota-se também que, em frequências mais elevadas, as assimetrias responsáveis pelo deslocamento do espectro são reduzidas, levando o sinal para o campo central ressonante.

Os deslocamentos observados, tanto para sistemas contendo portadores com diferentes mo-

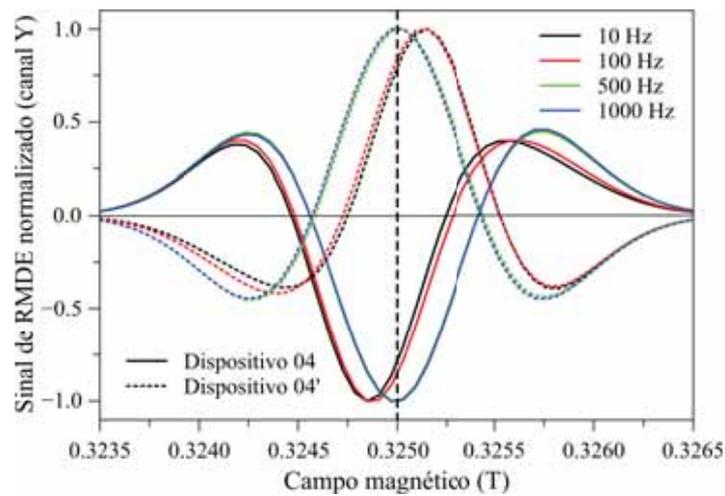


Figura 3.35: Comparação dos sinais obtidos no canal  $Y$  para os dispositivos 04 e 04' para diferentes frequências de modulação.

bilidades (item a), como distintas barreiras de injeção (item b), sugerem que, no limite de baixas frequências, é possível distinguir o sinal do portador que se encontra em maior quantidade no dispositivo. Além disso, os resultados também sugerem ser possível estimar se o portador responsável pelo sinal em  $Y$  possui um valor de fator  $g$  inferior ou superior ao valor médio de ambos os portadores (associado à recombinação) através da orientação relativa dos sinais observados nos canais  $X$  e  $Y$ .

### c) Influência da tensão DC

A fim de avaliar a influência da tensão DC no espectro de RMDE obtido, os dispositivos 02 e 03 foram novamente avaliados empregando-se uma tensão DC de 5 V. As Figuras 3.36 e 3.37 apresentam a comparação dos resultados obtidos para diferentes frequências de modulação.

Para ambos os dispositivos, não há uma alteração significativa na forma de linha do sinal, sendo observada apenas uma mudança da sua amplitude relativa. Como se pode notar, tal alteração não é uma função simples da frequência em nenhum dos dispositivos.

No caso do dispositivo 02, tensões DC mais baixas resultam em sinais mais intensos em baixas frequências (10 Hz e 100 Hz) enquanto que o inverso ocorre em altas frequências. Uma relação ainda mais complexa é observada no dispositivo 03. De forma geral, para este dispositivo nota-se a presença de sinais mais intensos em baixas tensões, no entanto, claramente a relação não é linear. É também observado um forte deslocamento do espectro, na direção do campo ressonante da espécie de alta mobilidade, quando tensões DC mais elevadas são empregadas. Tal efeito pode ser associado à dependência tipo Poole-Frenkel adotada para a

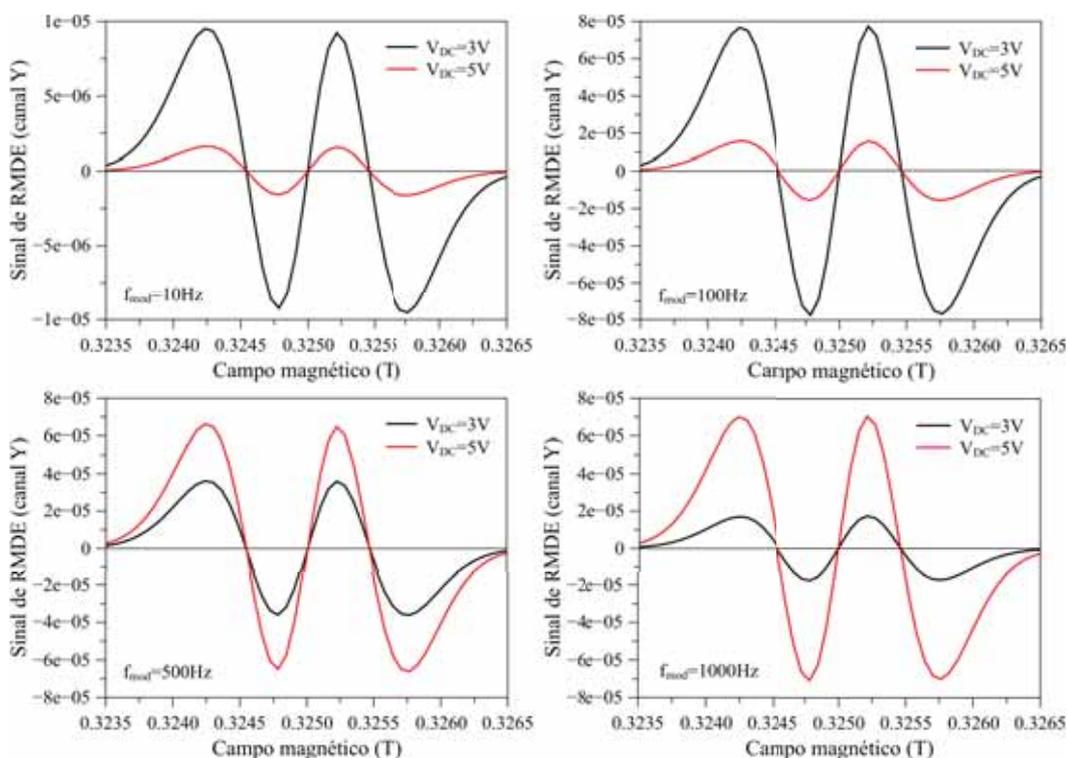


Figura 3.36: Comparação dos sinais obtidos no canal Y para o dispositivo 02 para diferentes tensões DC.

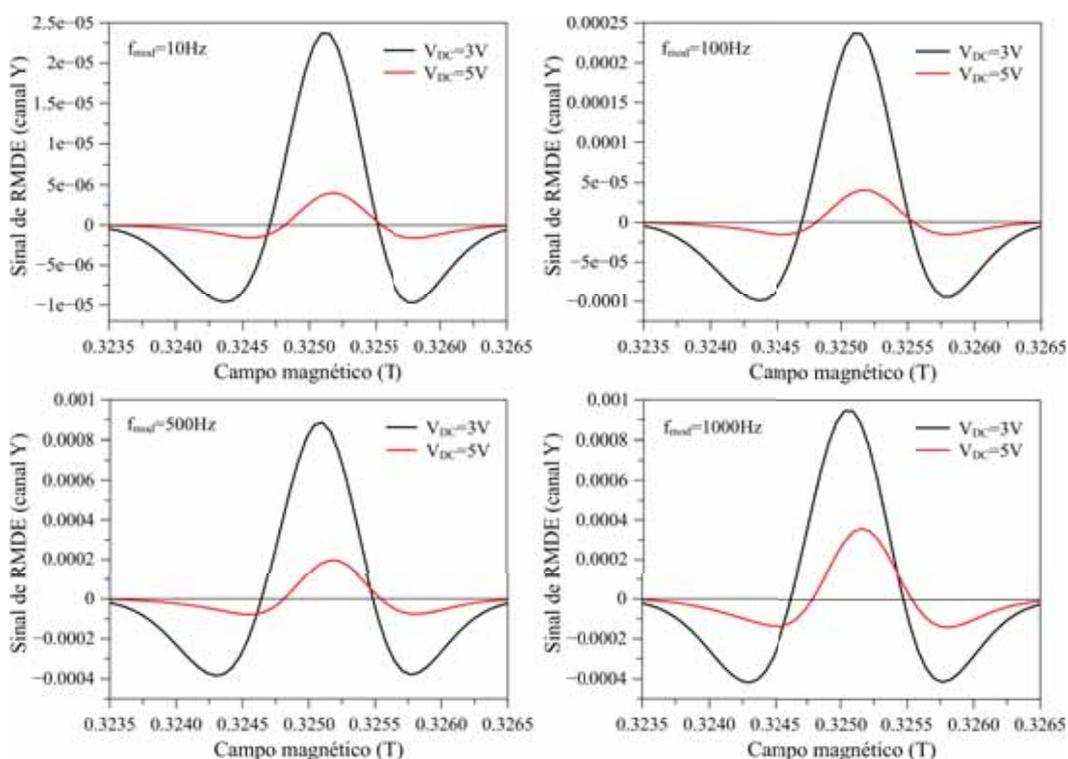


Figura 3.37: Comparação dos sinais obtidos no canal Y para o dispositivo 03 para diferentes tensões DC.

mobilidade no presente estudo. Dada a dependência da mobilidade com o campo elétrico no interior do dispositivo, é razoável considerar que o uso de tensões DC mais elevadas aumente a influência da mobilidade (e suas variações) na resposta do dispositivo. Contudo, detalhes acerca do mecanismo envolvido nestas alterações ainda merecem maiores estudos.

#### **d) Correlação dos resultados obtidos com informações advindas do espectro de impedância dos sistemas**

A fim de melhor avaliar a dependência da intensidade dos sinais com a mobilidade, frequência, barreira de injeção e tensão DC, as curvas de impedância e capacitância dos dispositivos de 01 a 04 foram calculadas. Para tanto, o programa desenvolvido foi alterado de modo a realizar a SSA modulando-se a tensão externa do dispositivo, conforme reportado nas referências (KNAPP, 2013; LAUX, 1985).

Em termos gerais, a impedância elétrica ( $Z$ ) de um determinado dispositivo é descrita pela razão da tensão de excitação periódica ( $V$ ) pela corrente gerada por esta excitação ( $I$ ), podendo ser representada da forma complexa por:

$$Z^* = \frac{V^*}{I^*} = Z' + Z''i. \quad (3.57)$$

Supondo a possibilidade do dispositivo ser simulado por um circuito RC paralelo, pode-se também definir uma capacitância dependente da frequência,  $C(f)$ . Para tanto, os dados de impedância são convertidos em admitância complexa ( $Y^*$ ), dada por:

$$Y^* = \frac{1}{Z^*}. \quad (3.58)$$

Supondo que o sistema possa ser representado por um circuito RC paralelo, a admitância pode então ser descrita por:

$$\frac{1}{Z^*} = Y^* = \frac{1}{R} + 2\pi fC.i, \quad (3.59)$$

o que resulta, por fim em:

$$Im(Y^*) = 2\pi fC, \quad (3.60)$$

$$C(f) = \frac{Im(Y^*)}{2\pi f}. \quad (3.61)$$

Uma vez que o espectro de impedância proporciona informações acerca da resposta do dispositivo com relação a uma excitação sinusoidal externa, a sua análise pode trazer informações acerca do efeito esperado com relação a diferentes modulações, como já proposto por Wagemans e colaboradores (WAGEMANS et al., 2010). Tal análise, no entanto, deve ser realizada com certo cuidado, uma vez que a natureza das excitações consideradas é distinta.

Até o presente momento, a discussão realizada neste capítulo foi centrada em aspectos relativos aos sinais presentes no canal  $Y$  de espectros de RMDE. De fato, o sinal obtido em  $X$  é essencialmente igual para os diferentes dispositivos, apresentando apenas variações na intensidade absoluta obtida. Em geral nota-se uma redução da amplitude do sinal de  $X$  em função do aumento da frequência de modulação, o que é compatível com a natureza RC dos dispositivos. A Figura 3.38 evidencia a relação entre a variação relativa do módulo da impedância dos dispositivos e a redução observada na amplitude do sinal do canal  $X$ ; como se pode notar há certa correlação entre estas duas grandezas.

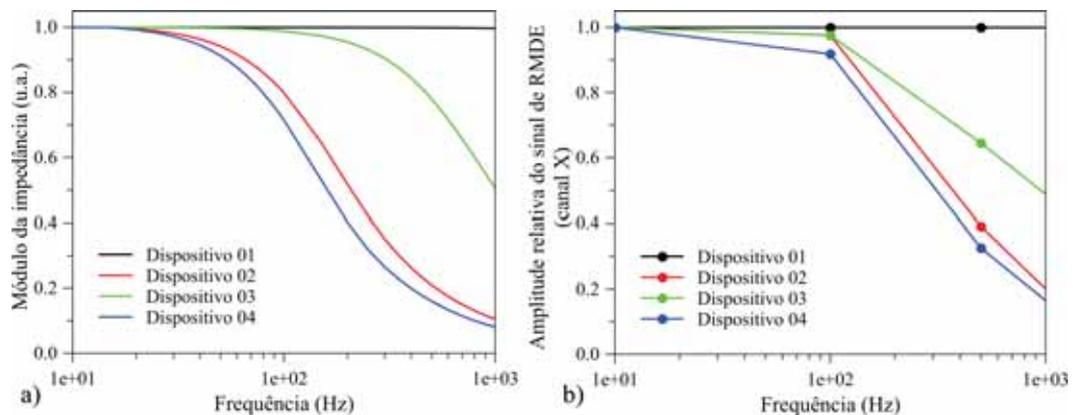


Figura 3.38: *a)* Módulos normalizados da impedância referentes aos dispositivos 01-04 em função da frequência de modulação da tensão. *b)* Variação relativa da amplitude do sinal de RMDE, observado no canal  $X$ , em função da frequência de modulação da recombinação e mobilidades

Considerando que a queda do módulo de  $Z$  deve-se ao fato de que a resposta do sistema começa a ser dominada por sua capacitância geométrica (definida em função das características geométricas e dielétricas do dispositivo), é razoável supor que, com o aumento da frequência de excitação, as características intrínsecas de mobilidade e recombinação dos portadores tornem-se menos importantes na resposta total do sistema. Neste sentido, uma vez que o sinal de RMDE depende destes parâmetros, é realmente esperado que ocorra uma redução do sinal total em

frequências mais elevadas, proporcional à queda do módulo da impedância.

Apesar do sinal total ser atenuado com o aumento de  $f_{mod}$ , em geral nota-se um aumento da amplitude relativa do sinal em  $Y$  com a frequência de modulação, conforme ilustra a Figura 3.39. Primeiramente deve-se reforçar que o sinal em  $Y$  é normalizado pela amplitude máxima do sinal em  $X$ , de modo que o mesmo deve diminuir com o aumento da frequência pelas razões acima discutidas, no entanto, o aumento relativo observado pode ser compreendido em função da variação das partes real e imaginária da impedância. A Figura 3.40 apresenta o espectro de impedância normalizado obtido para todos os dispositivos avaliados empregando-se uma tensão DC de 3 V.

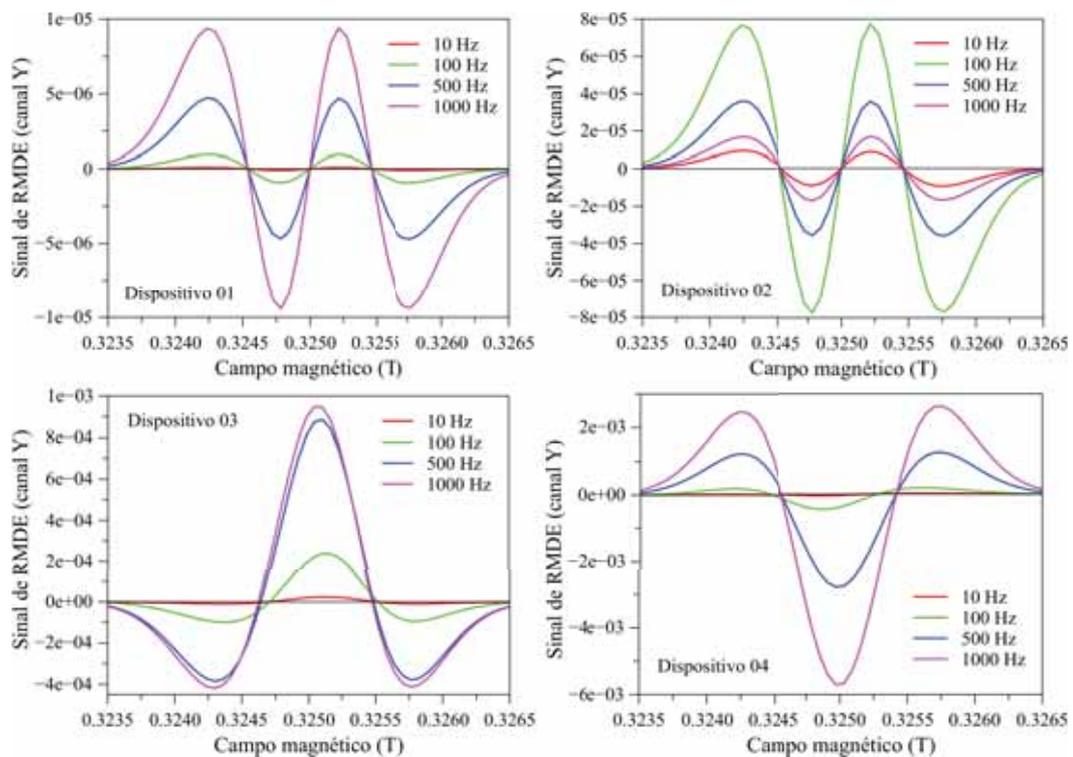


Figura 3.39: Mudança observada no sinal do canal  $Y$  para os dispositivos 03 e 04, empregando-se diferentes frequências de modulação.

Nota-se que a variação da amplitude relativa dos sinais apresenta certa correlação com a parte imaginária da impedância para os dispositivos com eletrodos simétricos (01-03). Tal resultado sugere que o sinal em  $Y$  é proporcional a  $Z''$ , indicando que análise do espectro de impedância pode realmente auxiliar na compreensão dos fenômenos induzidos pela modulação de outros parâmetros, como recombinação e mobilidade dos dispositivos. No entanto, o resultado obtido para o dispositivo 04 indica que tal correlação deve ser feita com certo cuidado, uma vez que não é sempre observada.

Outra informação interessante, obtida da análise do espectro de impedância, diz respeito à

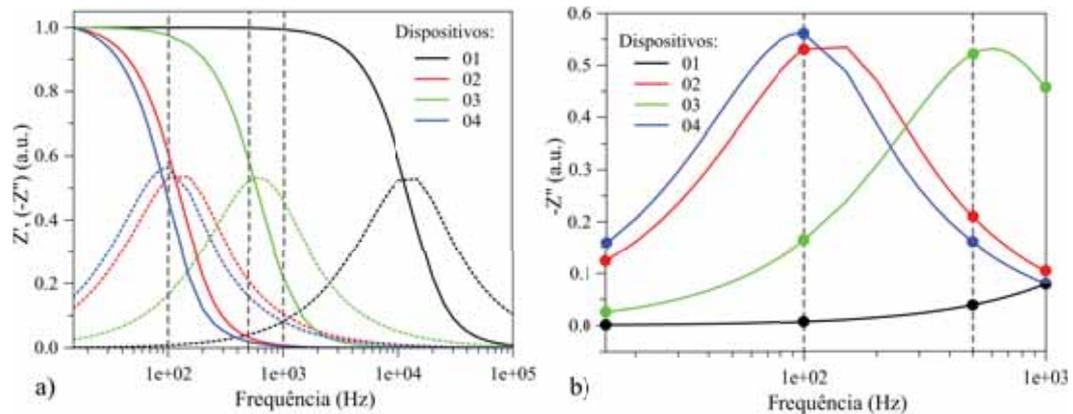


Figura 3.40: *a)* Espectro de impedância de cada dispositivo analisado. *b)* Destaque às regiões de interesse; pontos coloridos determinam os valores de  $-Z''$  obtido para as frequências nas quais os espectros de RMDE foram calculados.

variação relativa da intensidade do sinal em  $Y$  nos dispositivos 02 e 03 ao se empregar diferentes tensões DC (Figuras 3.37 e 3.36). Na Figura 3.41 são ilustradas as capacitâncias, em função da frequência, obtidas para ambos os dispositivos, empregando-se  $V_{DC} = 3$  e  $V_{DC} = 5$  V.

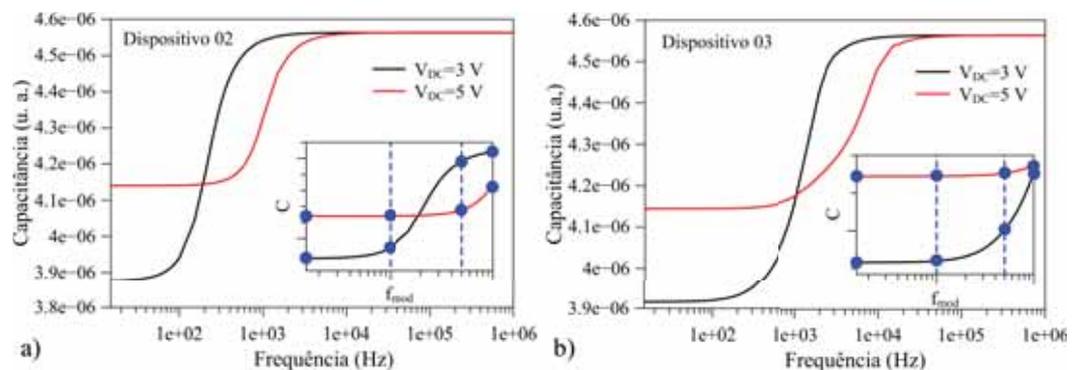


Figura 3.41: Análise das capacitâncias dos dispositivos 02 (*a*) e 03 (*b*) obtidas considerando-se diferentes tensões DC. As regiões de interesse são apresentadas em detalhe nos gráficos; os pontos em azul representam as frequências nas quais os espectros de RMDE foram calculados

Como se pode notar, há uma correlação entre a alteração da intensidade do sinal apresentada nas Figuras 3.36 e 3.37 e a capacitância ( $C$ ) dos dispositivos, de modo que situações nas quais  $C$  é menor resultam em uma maior intensidade relativa nos sinais obtidos em  $Y$ .

A redução na capacitância observada em baixas frequências para estes dispositivos, deve-se à relaxação e redistribuição dos portadores de carga que ocorre quando a frequência de modulação é inferior ao tempo de trânsito destes (MARTENS; HUIBERTS; BLOM, 2000; GOMMANS; KEMERINK; JANSSEN, 2005). Deste modo, no limite de baixas frequências, menores capacitâncias estão associadas a uma relaxação mais efetiva dos portadores, o que é compatí-

vel com a influência mais significativa da modulação da mobilidade na resposta do dispositivo, resultando em um sinal OP de maior amplitude. Por outro lado, conforme se aumenta a frequência de modulação, a capacitância geométrica começa a dominar a resposta do sistema, fazendo com que a mobilidade seja menos importante na composição do sinal, de modo que o aumento relativo em  $Y$  é reduzido.

#### **d) Outras considerações**

É importante ressaltar que os resultados aqui apresentados permitem avaliar uma situação específica, na qual dois PDS ocorrem simultaneamente no dispositivo em questão, similar ao sistema investigado por Dersch *et al.* (1983). A fim de distinguir as contribuições de elétrons e buracos na recombinação, e assim possibilitar a simulação de forma mais apropriada de casos onde somente um PDS domina o espectro de RMDE, em princípio poder-se-ia adicionar equações de taxa que descrevessem explicitamente a dinâmica de éxcitons no conjunto de Equações (3.44) e (3.47). No entanto, dada a maior complexidade das equações resultantes, tal complementação não foi aqui desenvolvida, sendo proposta como uma possível extensão do trabalho.

Outra característica que poderia ser melhor investigada, é o uso de distintas descrições da mobilidade dos portadores e recombinação, considerando abordagens mais refinadas. Em especial, seria interessante considerar taxas de recombinação do tipo Shockley–Read–Hall (SRH) (WALKER; KAMBILI; MARTIN, 2002), bem como a influência da densidade de estados de *trap* no dispositivo. De fato, estes dois últimos itens estão em fase de implementação no software desenvolvido, sendo possível no presente momento apenas realizar cálculos do estado estacionário e de impedância.

### **3.4 Conclusões relativas ao tema**

Nesta seção foram realizadas análises de fase de espectros de RMDE empregando-se abordagens de circuito equivalente e solução de equações de *Drift-Diffusion* (EDDs). Em especial, a origem de sinais não nulos em  $90^\circ$  com o sinal principal foi considerada com maior atenção.

De modo geral o modelo simples de circuito equivalente permite descrever de forma satisfatória diferentes características do sinal de RMDE em quadratura. O modelo sugere que a existência de sinais em  $90^\circ$  com o sinal principal está associado à presença de linhas ressonantes com distintas características espectroscópicas, em especial, com diferentes fases de resposta à modulação empregada. Pela abordagem descrita pode-se ainda prever qual a contribuição de cada parâmetro das linhas ressonantes na forma do sinal esperado em quadratura.

Na segunda etapa deste capítulo, um software específico para a solução de EDDs foi desenvolvido e testado. Sinais de RMDE em quadratura de diferentes dispositivos de uma camada foram avaliados e discutidos. Em geral, duas formas de linha distintas, associadas ao sinal em  $90^\circ$  com o sinal principal, foram obtidas. A primeira é dominada pela recombinação e sugere que a existência de sinais em quadratura pode estar associada a efeitos de segunda ordem, resultantes de alterações da distribuição de carga dentro dos dispositivos na condição de ressonância. Tal espectro é observado somente em dispositivos simétricos com portadores de igual mobilidade. A segunda forma de linha deve-se principalmente às assimetrias advindas da diferença de resposta de cada portador à modulação da mobilidade. Em baixas frequências este sinal apresenta um deslocamento na direção do campo ressonante do portador que se encontra em maior concentração no dispositivo (ou o de maior mobilidade). Estes espectros também apresentam distintas orientações, dependendo da posição do campo ressonante do portador dominante, o que permitiria, em princípio, obter informações espectroscópicas a respeito deste. A dependência destes sinais com os eletrodos empregados, tensão DC, mobilidade e frequência de modulação foi também avaliada e discutida.

Por fim, visando melhor compreender a origem das alterações observadas no espectros em função das frequências de modulação, uma análise comparativa foi realizada considerando-se os espectros de impedância de cada dispositivo. Os resultados sugerem que algumas características do espectro de RMDE poderiam ser previstas pela análise de impedância, possibilitando, por exemplo, prever qual a frequência de modulação seria mais apropriada para a observação de sinais relativamente intensos no canal  $Y$ .

## *Conclusões gerais do estudo*

Na presente tese realizou-se o estudo teórico de propriedades espectroscópicas e estruturais de distintos materiais orgânicos com diferentes aplicações em dispositivos. A fim de salientar as contribuições originais do trabalho aqui descrito, são abaixo elencados os principais resultados obtidos em cada tema estudado.

O primeiro tema apresentado diz respeito ao estudo das propriedades dosimétricas de soluções de polímeros conjugados. Dentre as maiores contribuições do presente trabalho com relação a este tópico estão: *i*) a compreensão das respostas dosimétricas diversificadas observadas em distintos sistemas polímero/solvente e *ii*) a extensão do mecanismo de alteração cromática, inicialmente proposto para o sistema MEH-PPV/clorofórmio, para outros sistemas.

A resposta de cada sistema pôde ser atribuída a propriedades estruturais e ópticas dos polímeros empregados nas soluções. Em geral nota-se que polímeros com maiores comprimentos de conjugação efetivos apresentam respostas dosimétricas mais interessantes, contudo, características associadas às amplitudes e taxas de saturação (parâmetros  $\Delta\lambda$  e  $a$  da Equação (1.13), respectivamente) devem também ser consideradas a fim de se definir a real aplicabilidade de cada material como dosímetro.

Além de uma resposta intrínseca apreciável, associada à alteração do espectro de absorção pela redução do comprimento de conjugação, o estudo também indica que materiais promissores devem apresentar regiões susceptíveis à entrada de espécies químicas (advindas da radiólise dos solventes), como, por exemplo, ligações insaturadas na cadeia principal. Neste mesmo contexto, os resultados obtidos também sugerem que a presença de heteroátomos (em especial elementos metálicos) podem alterar significativamente a reatividade das cadeias poliméricas, levando a alterações estruturais e espectroscópicas diferenciadas.

Com base nestas considerações, materiais com características dosimétricas promissoras podem ser propostos e testados a fim de se obter sistemas mais eficientes.

O segundo tema apresentado diz respeito ao estudo de propriedades estruturais e espectroscópicas de subestruturas de melanina. As maiores contribuições relacionadas a este tema foram: *i*) a identificação de sítios de maior reatividade de diferentes formas redox de subestruturas de melanina, *ii*) a proposição de possíveis estruturas estendidas destes compostos e *iii*) a

determinação de parâmetros de RPE de espécies paramagnéticas de subestruturas.

Os resultados advindos dos índices de reatividade permitiram indicar possíveis estruturas oligoméricas de melanina, sugerindo a relevância da presença de monômeros com diferentes formas redox no processo de síntese. Em especial, através da abordagem empregada foi possível propor diferentes estruturas diméricas, sendo algumas já reportadas na literatura e outras propostas pela primeira vez no presente estudo.

No que tange a determinação de parâmetros de RPE, os resultados obtidos reforçam que o sinal de melaninas sintéticas é de fato composto de pelo menos dois centros paramagnéticos, os quais apresentam características espectroscópicas distintas. Apesar da presença de tais centros ser frequentemente relatada na literatura, pouco ainda se sabe a respeito de sua origem. Neste sentido, o presente estudo traz informações relevantes, sugerindo quais estruturas monoméricas são mais compatíveis com cada sinal e quais as alterações dos parâmetros são esperadas em estruturas mais estendidas.

O terceiro tema apresentado diz respeito ao estudo de propriedades estruturais e espectroscópicas de complexos metálicos de irídio. Neste tema a maior contribuição foi a proposição da origem do sinal de RPE observado nestes materiais, bem como o delineamento do mecanismo associado à formação das espécies paramagnéticas relevantes.

Com base em cálculos de estrutura eletrônica pôde-se descartar a hipótese de que os sinais de RPE destes materiais deviam-se a simples processos de transferência de cargas ou degradação foto-induzida dos complexos. Os resultados apontam que a formação de centros paramagnéticos é acompanhada de alterações estruturais dos complexos, estabilizadas por processos de transferência de carga. Com base nesta hipótese, um mecanismo de formação de espécies penta-coordenadas, advindas de rotas de decaimento não radiativas já teoricamente previstas para estes materiais, foi proposto e discutido. Os resultados obtidos, não só permitem uma maior compreensão da origem do sinal, como também apontam a relevância da técnica de RPE na análise de defeitos metaestáveis foto-induzidos nestes materiais, o que pode ter grande implicação no estudo de OLEDs.

Por fim, o quarto e último tema apresentado tem como objetivo a modelagem e simulação do espectro de ressonância magnética detectada eletricamente (RMDE), através de técnicas de transporte de carga em materiais orgânicos. As maiores contribuições neste tema foram: *i*) a proposição de um modelo simplificado de análise do espectro de RMDE baseado em circuitos equivalentes, e *ii*) elaboração de um software para solução de equações de *Drift-Diffusion* e análise de perturbações sinusoidais visando avaliar detalhes do espectro de RMDE.

No caso da abordagem de circuitos equivalentes foi possível avaliar qual a influência de distintos parâmetros experimentais na composição do sinal de RMDE. Tal abordagem trata-se de uma extensão de modelos já propostos na literatura, contudo apresenta algumas características adicionais que permitem melhor compreender a influência da presença de linhas ressonantes distintas no espectro, bem como descrever detalhes acerca das formas de linha esperadas.

No caso da abordagem de *Drift-Diffusion*, a aproximação aqui proposta é inédita. Os resultados obtidos permitem acessar informações únicas acerca do espectro e de sua dependência, tanto com parâmetros experimentais, como com características dos dispositivos e dos portadores de carga, definindo uma ferramenta interessante de análise de espectros experimentais.

## *Lista de Publicações*

Abaixo são elencados os artigos publicados no período, relacionados direta e indiretamente ao trabalho aqui apresentado.

1. BRONZE-UHLE, E.S.; BATAGIN-NETO, A.; XAVIER, P.H.P.; FERNANDES, N.I.; DE AZEVEDO, E.R.; GRAEFF, C.F.O. Synthesis and Characterization of Melanin in DMSO. **Journal of Molecular Structure**, v. 1047, p. 102-108, 2013.
2. BATAGIN-NETO, A.; OLIVEIRA, E.F.; GRAEFF, C.F.O.; Lavarda, F.C. Modelling polymers with side chains: MEH-PPV and P3HT. **Molecular Simulation**, v. 39, p. 309-321, 2013.
3. BRONZE-UHLE, E.S.; BATAGIN-NETO, A.; FERNANDES, D.M.; FRATODDI, I.; RUSSO, M.V.; GRAEFF, C.F.O. Poly [1,1'-bis(ethynyl)-4,4'-biphenyl(bis-tributylphosphine)Pt(II)] solutions used as low dose ionizing radiation dosimeter. **Applied Physics Letters**, v. 102, p. 241917, 2013.
4. BATAGIN-NETO, A.; BRONZE-UHLE, E.S.; VISMARA, M.V.G.; ASSIS, A.P.; CASTRO, F.A.; GEIGER, T.; LAVARDA, F.C.; GRAEFF, C.F.O. Gamma-Ray Dosimetric Properties of Conjugated Polymers in Solution. **Current Physical Chemistry**, v. 3, p. 431-440, 2013.
5. BRONZE-UHLE, E.S.; BORIN, J.F.; BATAGIN-NETO, A.; ALVES, M.C.O.; GRAEFF, C.F.O. MEH-PPV hypsochromic shifts in halogenated solvents induced by  $\gamma$ -rays. **Materials Chemistry and Physics**, v. 132, p. 846-851, 2012.
6. FRATODDI, I.; BRONZE-UHLE, E.S.; BATAGIN-NETO, A.; FERNANDES, D.M.; BODO, E.; BATTOCCHIO, C.; VENDITTI, I.; DECKER, F.; RUSSO, M.V.; POLZONETTI, G.; GRAEFF, C.F.O. Structural Changes of Conjugated Pt-Containing Polymetallaynes Exposed to Gamma Ray Radiation Doses. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 116, p. 8768-8774, 2012.
7. BRONZE-UHLE, E.S.; BATAGIN-NETO, A.; LAVARDA, F.C.; GRAEFF, C.F.O. Ionizing radiation induced degradation of poly (2-methoxy-5-(2-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenyl-

ene vinylene) in solution. **Journal of Applied Physics**, v. 110, p. 073510, 2011.

8. BATAGIN-NETO, A.; BRONZE-UHLE, E.S.; FERNANDES, D.M.; FRATODDI, I.; VENDITTI, I.; DECKER, F.; BODO, E.; RUSSO, M.V.; GRAEFF, C.F.O. Optical Behavior of Conjugated Pt-Containing Polymetallaynes Exposed to Gamma-Ray Radiation Doses. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 115, p. 8047-8053, 2011.
9. BATAGIN-NETO, A.; GOMEZ, J.A.; CASTRO, F.A.; NÜESCH, F.; ZUPPIROLI, L.; GRAEFF, C.F.O. Exciton formation in dye doped OLEDs using electrically detected magnetic resonance. **In: Photonics and Optoelectronics Meetings (POEM) 2011: Optoelectronic Devices and Integration**, v. 8333. p. 8333b-1-8333b-7, 2011.

## *Referências Bibliográficas*

- ALLEN, A. O. Radiation chemistry. *Annual Review of Physical Chemistry*, v. 3, n. 1, p. 57–80, 1952.
- ALLOUCHE, A.-R. Gabedit—a graphical user interface for computational chemistry softwares. *Journal of Computational Chemistry*, v. 32, n. 1, p. 174–182, 2011.
- AMAO, Y. Probes and polymers for optical sensing of oxygen. *Microchimica Acta*, v. 143, n. 1, p. 1–12, 2003.
- AMAO, Y.; ISHIKAWA, Y.; OKURA, I. Green luminescent iridium(III) complex immobilized in fluoropolymer film as optical oxygen-sensing material. *Analytica Chimica Acta*, v. 445, n. 2, p. 177–182, 2001.
- ANDRAE, D. et al. Energy-adjusted ab initio pseudopotentials for the second row and third row transition elements. *Theoretica Chimica Acta*, v. 77, p. 123–141, 1990.
- ASSIS, A. P. *Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) aplicada em sistemas moleculares orgânicos*. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia de Materiais) — Faculdade de Ciências - POSMAT - UNESP, Bauru/SP, 2012.
- AUTRETO, P. A. S. *Estrutura Eletrônica de Melaninas Solvatadas*. Dissertação (Mestrado em Física) — IFGW - UNICAMP, Campinas/SP, 2007.
- BALANDA, P. B.; RAMEY, M. B.; REYNOLDS, J. R. Water-soluble and blue luminescent cationic polyelectrolytes based on poly(*p*-phenylene). *Macromolecules*, v. 32, p. 3970–3978, 1999.
- BARABANOV, A.; LVOV, V.; TRETIAK, O. About the mechanisms of spin-dependent recombination in semiconductors. *Physica Status Solidi (b)*, v. 207, n. 2, p. 419–427, 1998.
- BARABANOV, A. V.; HOROSHOK, R. A. Theory of electrically detected magnetic resonance of triplet centers in silicon. *Ukrainian Journal of Physics*, v. 52, n. 10, p. 973–979, 2007.
- BARABANOV, A. V.; TRETIAK, O. V.; L'VOV, V. A. Complete theoretical analysis of the kaplan-solomon-mott mechanism of spin-dependent recombination in semiconductors. *Physical Review B*, v. 54, n. 4, p. 2571–2577, 1996.
- BARANOVSKII, S. et al. Electronic transport in disordered organic and inorganic semiconductors. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 299-302, Part 1, n. 0, p. 416–419, 2002.
- BATAGIN-NETO, A. *Estrutura eletrônica do polímero orgânico conjugado MEH-PPV em solução sob radiação ionizante*. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia de Materiais) — Faculdade de Ciências - POSMAT - UNESP, Bauru/SP, 2009.

- BATAGIN-NETO, A. et al. Light induced structural change in Iridium complexes studied by electron spin resonance. *Journal of Physical Chemistry A*, submetido.
- BATAGIN-NETO, A. et al. Optical behavior of conjugated Pt-Containing polymetallaynes exposed to Gamma-Ray radiation doses. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 115, n. 25, p. 8047–8053, 2011.
- BATAGIN-NETO, A. et al. Gamma-ray dosimetric properties of conjugated polymers in solution. *Current Physical Chemistry*, v. 3, n. 4, p. 431–440, 2013.
- BATAGIN-NETO, A. et al. Modelling polymers with side chains: MEH-PPV and P3HT. *Molecular Simulation*, v. 39, n. 4, p. 309–321, 2013.
- BATTOCCHIO, C. et al. Platinum (II) dialkynyl bridged binuclear complex and related multinuclear oligomer: Comparison of EXAFS and x-ray crystal structure studies. *Chemical Physics*, v. 328, n. 1-3, p. 269–274, 2006.
- BATTOCCHIO, C. et al. H<sub>2</sub>S Gas Interaction with Pt(II)-Containing Polymetallaynes of Selected Chain Length: An XPS and EXAFS Study. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 112, n. 32, p. 7365–7373, 2008.
- BEHRENDTS, J. et al. Bipolaron formation in organic solar cells observed by pulsed electrically detected magnetic resonance. *Physical Review Letters*, v. 105, n. 17, p. 176601, 2010.
- BISQUERT, J. A variable series resistance mechanism to explain the negative capacitance observed in impedance spectroscopy measurements of nanostructured solar cells. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 13, n. 10, p. 4679–4685, 2011.
- BIXBY, T. J.; CORDONES, A. A.; LEONE, S. R. CdSe/ZnS quantum dot intermittency in N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine (TPD). *Chemical Physics Letters*, v. 521, p. 7–11, 2012.
- BLOIS, M. S.; ZAHLAN, A. B.; MALING, J. E. Electron spin resonance studies on melanin. *Biophysical Journal*, v. 4, p. 471–490, 1964.
- BOBBERT, P. A. et al. Bipolaron mechanism for organic magnetoresistance. *Physical Review Letters*, v. 99, n. 21, p. 216801, 2007.
- BRANDT, M. S. et al. Spin-dependent transport in elemental and compound semiconductors and nanostructures. *Physica Status Solidi (c)*, v. 1, n. 8, p. 2056–2093, 2004.
- BRANS, B. et al. Clinical radionuclide therapy dosimetry: the quest for the “Holy gray”. *European Journal of Nuclear Medicine and Molecular Imaging*, v. 34, n. 5, p. 772–786, 2007.
- BRONZE-UHLE, E. S. et al. Ionizing radiation induced degradation of poly (2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy) -1,4-phenylene vinylene) in solution. *Journal of Applied Physics*, v. 110, p. 073510, 2011.
- BRONZE-UHLE, E. S. et al. Synthesis and characterization of melanin in DMSO. *Journal of Molecular Structure*, v. 1047, p. 102–108, 2013.
- BRONZE-UHLE, E. S. et al. MEH-PPV hypsochromic shifts in halogenated solvents induced by  $\gamma$ -rays. *Materials Chemistry and Physics*, v. 132, n. 2–3, p. 846–851, 2012.

BRÜTTING, W.; BERLEB, S.; MÜCKL, A. G. Device physics of organic light-emitting diodes based on molecular materials. *Organic Electronics*, v. 2, n. 1, p. 1–36, 2001.

BURKHART, R. D. et al. Triplet photophysics of polystyrene with and without selected terminating substituents. *Proc. SPIE*, v. 1054, p. 130–137, 1989.

BURTONE, L. et al. Trap states in ZnPc:C60 small-molecule organic solar cells. *Physical Review B*, v. 87, n. 4, p. 045432, 2013.

CALIENDO, C. et al. Nanostructured organometallic polymer and palladium/polymer hybrid: surface investigation and sensitivity to relative humidity and hydrogen in surface acoustic wave sensors. *Nanotechnology*, v. 18, n. 12, p. 125504, 2007.

CALLISTER, W. D. *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. 5. ed. [S.l.]: LTC, 2008.

CARPENTER, G. B. et al. Dithiolenes revisited: an electron spin resonance study of some five-co-ordinate cobalt complexes and the crystal structures of  $[(\text{CoS}_2\text{C}_2(\text{CF}_3)_2)_2\text{P}(\text{OPh})_3]$  and  $[\text{Co}(\text{S}_2\text{C}_2(\text{CF}_3)_2)_2(\text{PPh}_3)]$ . *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, n. 20, p. 2903–2910, 1994.

CASTRO, F. A. *Aplicações de semicondutores orgânicos: de células solares nanoestruturadas a dosímetros de radiação ionizante*. Tese (Doutorado em Física Aplicada à Medicina e Biologia) — USP, Ribeirão Preto/SP, 2007.

CHAMBON, S. et al. Reactive intermediates in the initiation step of the photo-oxidation of MDMO-PPV. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, v. 47, n. 22, p. 6044–6052, nov. 2009.

CHAPIRO, A. Radiation chemistry of polymers. *Radiation Research Supplement*, v. 4, p. 179–191, 1964.

CHIO, S.; HYDE, J. S.; SEALY, R. C. Paramagnetism in melanins: pH dependence. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, v. 215, n. 1, p. 100–106, 1982.

CHIO, S.-S.; HYDE, J. S.; SEALY, R. C. Temperature-dependent paramagnetism in melanin polymers. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, v. 199, n. 1, p. 133–139, jan. 1980.

CLOUGH, R. High-energy radiation and polymers: A review of commercial processes and emerging applications. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, v. 185, n. 1-4, p. 8–33, 2001.

COEHOORN, R. et al. Charge-carrier concentration dependence of the hopping mobility in organic materials with gaussian disorder. *Physical Review B*, v. 72, n. 15, p. 155206, 2005.

COHEN, A. J.; MORI-SÁNCHEZ, P.; YANG, W. Challenges for density functional theory. *Chemical Reviews*, v. 112, n. 1, p. 289–320, 2012.

DEROSA, M. C.; CRUTCHLEY, R. J. Photosensitized singlet oxygen and its applications. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 233–234, p. 351–371, 2002.

DERSCH, H.; SCHWEITZER, L.; STUKE, J. Recombination processes in a-Si:H: spin-dependent photoconductivity. *Physical Review B*, v. 28, p. 4678–4684, 1983.

- DEWAR, M. J. S.; THIEL, W. Ground states of molecules. 38. the MNDO method. approximations and parameters. *Journal of the American Chemical Society*, v. 99, n. 15, p. 4899–4907, jun. 1977.
- DEWAR, M. J. S. et al. Development and use of quantum mechanical molecular models. 76. AM1: a new general purpose quantum mechanical molecular model. *Journal of the American Chemical Society*, v. 107, n. 13, p. 3902–3909, jun. 1985.
- D'ISCHIA, M. et al. Chemical and structural diversity in eumelanins: Unexplored bio-optoelectronic materials. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 48, n. 22, p. 3914–3921, 2009.
- DJUROVICH, P. I. et al. Cyclometalated iridium and platinum complexes as singlet oxygen photosensitizers: quantum yields, quenching rates and correlation with electronic structures. *Dalton Transactions*, n. 34, p. 3763, 2007.
- DUKE, C. B.; FABISH, T. J. Charge-induced relaxation in polymers. *Physical Review Letters*, v. 37, n. 16, p. 1075–1078, 1976.
- DUNFORD, R. et al. Interaction of melanin with carbon- and oxygen-centered radicals from methanol and ethanol. *Free Radical Biology and Medicine*, v. 19, n. 6, p. 735–740, 1995.
- EISBERG, R. M. *Fundamentals of Modern Physics*. 3. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, 1963.
- ENDO, A. et al. Measurement of photoluminescence efficiency of Ir(III) phenylpyridine derivatives in solution and solid-state films. *Chemical Physics Letters*, v. 460, n. 1-3, p. 155–157, jul. 2008.
- FABIAN, J. TDDFT-calculations of Vis/NIR absorbing compounds. *Dyes and Pigments*, v. 84, p. 36–53, 2010.
- FABREGAT-SANTIAGO, F. et al. Characterization of nanostructured hybrid and organic solar cells by impedance spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 13, n. 20, p. 9083–9118, 2011.
- FERNANDES, D. M. *Estudo de propriedades dosimétricas utilizando polímeros organometálicos em solução*. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia de Materiais) — Faculdade de Ciências - POSMAT - UNESP, Bauru/SP, 2012.
- FLAMIGNI, L. et al. Photochemistry and photophysics of coordination compounds: Iridium. In: BALZANI, V.; CAMPAGNA, S. (Ed.). *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds II*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2007. v. 281, p. 143–203. ISBN 978-3-540-73348-5.
- FRATODDI, I. et al. Nanostructured polymetallaynes of controlled length: Synthesis and characterization of oligomers and polymers from 1,1'-bis-(ethynyl)4,4'-biphenyl bridging Pt(II) or Pd(II) centers. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, v. 45, n. 15, p. 3311–3329, 2007.
- FRATODDI, I. et al. Structural changes of conjugated pt-containing polymetallaynes exposed to gamma ray radiation doses. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 116, n. 34, p. 8768–8774, 2012.

- FRATODDI, I.; VENDITTI, I.; RUSSO, M. V. *XPS analysis of melanin derivatives*. 2011. Comunicação Pessoal.
- FRONCISZ, W.; SARNA, T.; HYDE, J. S.  $\text{Cu}^{2+}$  probe of metal-ion binding sites in melanin using electron paramagnetic resonance spectroscopy. i. synthetic melanins. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, v. 202, n. 1, p. 289–303, 1980.
- FUKUI, K. et al. Resonance-field dependence in electrically detected magnetic resonance: Effects of exchange interaction. *Journal of Magnetic Resonance*, v. 149, n. 1, p. 13–21, 2001.
- GALEMBECK, S. E.; CARAMORI, G. F. Qual o sítio de reação um experimento computacional. *Química Nova*, v. 26, n. 6, p. 957–959, 2003.
- GALVÃO, D. S.; CALDAS, M. J. Theoretical investigation of model polymers for eumelanins. ii isolated defects. *Journal of Chemical Physics*, v. 93, p. 2848–2853, 1990.
- GANS, J. D.; SHALLOWAY, D. Qmol: a program for molecular visualization on windows-based pcs. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, v. 19, n. 6, p. 557–559, 609, 2001.
- GARCÍA-BORRÓN, J. C.; SÁNCHEZ, M. C. O. Biosynthesis of melanins. In: BOROVSANSKÝ, J.; RILEY, P. A. (Ed.). *Melanins and Melanosomes: Biosynthesis, Biogenesis, Physiological, and Pathological Functions*. [S.l.]: Wiley-Blackwell, 2011. p. 87–116.
- GEIGER, T. et al. Low-Band gap polymeric cyanine dyes absorbing in the NIR region. *Macromolecular Rapid Communications*, v. 29, p. 651–658, mar. 2008.
- GIERSCHNER, J.; CORNIL, J.; EGELHAAF, H. Optical bandgaps of  $\pi$ -conjugated organic materials at the polymer limit: Experiment and theory. *Advanced Materials*, v. 19, n. 2, p. 173–191, 2007.
- GOMMANS, H.; KEMERINK, M.; JANSSEN, R. Negative capacitances in low-mobility solids. *Physical Review B*, v. 72, n. 23, 2005.
- GONÇALVES, P. J.; FILHO, O. B.; GRAEFF, C. F. O. Effects of hydrogen on the electronic properties of synthetic melanin. *Journal of Applied Physics*, v. 99, n. 10, p. 104701–104701–5, 2006.
- GRAEFF, C. F. O. et al. Transport and recombination in organic light-emitting diodes studied by electrically detected magnetic resonance. *The European Physical Journal E*, v. 18, n. 1, p. 21–28, 2005.
- GRAVES, W. E. Temperature dependence of phosphorescence characteristics of aromatic hydrocarbons in poly(methylmethacrylate). *The Journal of Chemical Physics*, v. 56, n. 3, p. 1309, 1972.
- GROSS, E. K. U.; MAITRA, N. T. Introduction to TDDFT. In: MARQUES, M. A. L. et al. (Ed.). *Fundamentals of Time-Dependent Density Functional Theory*. [S.l.]: Springer, 2012. p. 53–99.
- GÓMEZ, J. A. et al. On the origin of exciton formation in dye doped Alq<sub>3</sub> OLEDs. *Applied Physics A*, v. 108, n. 3, p. 727–731, 2012.

- HABERKORN, R.; DIETZ, W. Theory of spin-dependent recombination in semiconductors. *Solid State Communications*, v. 35, n. 6, p. 505–508, 1980.
- HAY, P. J.; WADT, W. R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. *The Journal of Chemical Physics*, v. 82, n. 1, p. 270–283, jan. 1985.
- HEWITT, P. G. *Conceptual Physics*. 10. ed. [S.l.]: Pearson Prentice Hall, 2005. ISBN 0131943294.
- HILL, D. J. T.; WHITTAKER, A. K. Radiation chemistry of polymers. In: SONS, I. J. W. . (Ed.). *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2004.
- HOFBECK, T.; YERSIN, H. The triplet state of fac-Ir(ppy)<sub>3</sub>. *Inorganic Chemistry*, v. 49, n. 20, p. 9290–9299, 2010.
- HOLST, J. J. M. van der. *Three-dimensional modeling of charge transport, injection and recombination in organic light-emitting diodes*. Tese (PhD) — Eindhoven University of Technology, Eindhoven, 2010.
- HOSSEINI, A. R. et al. Charge injection in doped organic semiconductors. *Journal of Applied Physics*, v. 97, n. 2, p. 023705–4, 2004.
- HU, B.; YAN, L.; SHAO, M. Magnetic-field effects in organic semiconducting materials and devices. *Advanced Materials*, v. 21, n. 14-15, p. 1500–1516, 2009.
- ITO, S. et al. Structure of melanins. In: BOROVSANSKÝ, J.; RILEY, P. A. (Ed.). *Melanins and Melanosomes: Biosynthesis, Biogenesis, Physiological, and Pathological Functions*. [S.l.]: Wiley-Blackwell, 2011. p. 167–185.
- JENSEN, F. *Introduction to Computational Chemistry*. 2. ed. [S.l.]: Wiley, 2006. ISBN 0470011874.
- JU, X. et al. Synthesis of oxindoles via visible light photoredox catalysis. *Organic & Biomolecular Chemistry*, v. 10, n. 3, p. 498, 2012.
- KAPLAN, D.; SOLOMON, I.; MOTT, N. Explanation of the large spin-dependent recombination effect in semiconductors. *Journal de Physique Lettres*, v. 39, p. 51–54, 1978.
- KAPTURKIEWICZ, A.; ANGULO, G. Extremely efficient electrochemiluminescence systems based on tris(2-phenylpyridine)iridium(III). *Dalton Transactions*, n. 20, p. 3907–3913, 2003.
- KAWAMURA, Y. et al. 100% phosphorescence quantum efficiency of Ir(III) complexes in organic semiconductor films. *Applied Physics Letters*, v. 86, n. 7, p. 071104, 2005.
- KLAMT, A.; SCHUURMANN, G. COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, n. 5, p. 799–805, 1993.
- KNAPP, E. *Numerical Methods for Comprehensive Characterization of Charge Transport in Organic Light-Emitting Devices*. Tese (PhD) — Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, Zürich, 2013.

- KNOLL, G. F. *Radiation Detection and Measurement*. 3. ed. [S.l.]: Wiley, 2000. ISBN 0471073385.
- KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, v. 140, n. 4A, p. A1133–A1138, 1965.
- LAUX, S. Techniques for small-signal analysis of semiconductor devices. *IEEE Transactions on Electron Devices*, v. 32, n. 10, p. 2028–2037, 1985.
- LAWRIE, K. J.; MEREDITH, P.; MCGEARY, R. P. Synthesis and polymerization studies of organic-soluble eumelanins. *Photochemistry and Photobiology*, v. 84, n. 3, p. 632–638, 2008.
- LAZAROU, Y. G. et al. Theoretical calculation of bond dissociation energies and enthalpies of formation for halogenated molecules. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 105, n. 27, p. 6729–6742, 2001.
- LEE, K. et al. Proton-irradiation effect on the luminescence of the MEH–PPV conjugated polymer. *Solid State Communications*, v. 141, p. 57–60, jan. 2007.
- LEE, S.-Y. et al. Modulation frequency dependence of continuous-wave optically/electrically detected magnetic resonance. *Physical Review B*, v. 86, n. 11, p. 115204, 2012.
- UNESP. D. M. G. LEITE, A. BATAGIN-NETO e C. F. O. GRAEFF. *RESONA - Analizador de espectro de ressonância magnética detectada eletricamente*. 2012. Proc. INPI 13680-6.
- LEITE, D. M. G. et al. Electrically detected magnetic resonance modeling and fitting: An equivalent circuit approach. *arXiv e-print*, n. 1307.1022, jul. 2013. Disponível em: <<http://arxiv.org/abs/1307.1022>>.
- LEPINE, D. J. Spin-Dependent recombination on silicon surface. *Physical Review B*, v. 6, n. 2, p. 436–441, 1972.
- LEVINE, I. N. *Quantum Chemistry*. 5. ed. [S.l.]: Prentice Hall, 1999.
- LEVINE, I. N. *Physical Chemistry*. 5. ed. [S.l.]: McGraw-Hill Science, 2001. ISBN 0072534958.
- LEWARS, E. G. *Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*. 2nd ed.. ed. [S.l.]: Springer, 2010.
- LI, L. et al. Synthesis, characterization and photovoltaic behavior of platinum acetylide polymers with electron-deficient 9,10-anthraquinone moiety. *Journal of Organometallic Chemistry*, v. 696, n. 6, p. 1189–1197, mar. 2011.
- LI, X.-N. et al. Injection, transport, absorption and phosphorescence properties of a series of blue-emitting Ir(III) emitters in OLEDs: a DFT and time-dependent DFT study. *Inorganic Chemistry*, v. 48, n. 16, p. 7740–7749, 2009.
- LIU, C.-Y.; BARD, A. J. Chemical redox reactions induced by cryptoelectrons on a PMMA surface. *Journal of the American Chemical Society*, v. 131, n. 18, p. 6397–6401, 2009.
- LIU, R. et al. Magnetic field dependent triplet-triplet annihilation in Alq<sub>3</sub>-based organic light emitting diodes at different temperatures. *Journal of Applied Physics*, v. 105, n. 9, p. 093719–093719–5, 2009.

- LIU, Y. et al. Photophysics of monodisperse Platinum-Acetylide oligomers: delocalization in the singlet and triplet excited states. *Journal of the American Chemical Society*, v. 124, n. 42, p. 12412–12413, 2002.
- LORITE, G. S. et al. Synthetic melanin films: Assembling mechanisms, scaling behavior, and structural properties. *Journal of Applied Physics*, v. 99, n. 11, p. 113511–113511–6, jun. 2006.
- L'VOV, V. S.; MIMA, L. S.; TRETIAK, O. V. Investigation of spin-dependent recombination in semiconductors. *Soviet Physics - Journal of Experimental and Theoretical Physics*, v. 56, n. 4, p. 897–902, 1982.
- MARTENS, H. C. F.; HUIBERTS, J. N.; BLOM, P. W. M. Simultaneous measurement of electron and hole mobilities in polymer light-emitting diodes. *Applied Physics Letters*, v. 77, p. 1852–1854, 2000.
- MCQUADE, D. T.; PULLEN, A. E.; SWAGER, T. M. Conjugated Polymer-Based chemical sensors. *Chemical Reviews*, v. 100, n. 7, p. 2537–2574, jul. 2000.
- MEGUELLATI, K.; LADAME, S.; SPICHTY, M. A conceptually improved TD-DFT approach for predicting the maximum absorption wavelength of cyanine dyes. *Dyes and Pigments*, v. 90, p. 114–118, 2011.
- MEIER, H.; STALMACH, U.; KOLSHORN, H. Effective conjugation length and UV/Vis spectra of oligomers. *Acta Polymerica*, v. 48, n. 9, p. 379–384, 1997.
- MENG, L. et al. Dynamic monte carlo simulation for highly efficient polymer blend photovoltaics. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 114, n. 1, p. 36–41, 2010.
- MENSFOORT, S. L. M. van; COEHOORN, R. Effect of gaussian disorder on the voltage dependence of the current density in sandwich-type devices based on organic semiconductors. *Physical Review B*, v. 78, n. 8, p. 085207, 2008.
- MEREDITH, P. et al. Towards structure-property-function relationships for eumelanin. *Soft Matter*, v. 2, p. 37–44, 2006.
- MEREDITH, P.; SARNA, T. The physical and chemical properties of eumelanin. *Pigment Cell Research*, v. 19, n. 6, p. 572–594, 2006.
- MILLER, A.; ABRAHAMS, E. Impurity conduction at low concentrations. *Physical Review*, v. 120, n. 3, p. 745–755, nov. 1960.
- MORAES, I. R. et al. Role of oxygen-bonds in the degradation process of phosphorescent organic light emitting diodes. *Applied Physics Letters*, v. 99, n. 5, p. 053302–053302–3, 2011.
- MORAES, I. R. d. et al. Analysis of chemical degradation mechanism within sky blue phosphorescent organic light emitting diodes by laser-desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry. *Organic Electronics*, v. 12, n. 2, p. 341–347, 2011.
- MOSTERT, A. B. et al. Hydration-controlled X-band EPR spectroscopy: A tool for unravelling the complexities of the solid-state free radical in eumelanin. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 117, n. 17, p. 4965–4972, 2013.

- MUKHOPADHYAY, S. et al. Polymethine dyes for all-optical switching applications: a quantum-chemical characterization of counter-ion and aggregation effects on the third-order nonlinear optical response. *Chemical Science*, v. 3, p. 3103–3112, 2012.
- NAJDER-KOZDROWSKA, L. et al. Influence of copper(II) ions on radicals in DOPA–Melanin. *Applied Magnetic Resonance*, v. 36, n. 1, p. 81–88, 2009.
- NARAYAN, M. R. Review: dye sensitized solar cells based on natural photosensitizers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, n. 1, p. 208–215, 2012.
- NEESE, F. Spin-hamiltonian parameters from first principle calculations: Theory and application. In: *High resolution EPR: Applications to metalloenzymes and metals in medicine*. Nova York, EUA: Springer, 2009, (Biological Magnetic Resonance, v. 28). p. 174–229. ISBN 0192-6020.
- NEESE, F. The ORCA program system. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, v. 2, n. 1, p. 73–78, 2012.
- NEESE, F. *ORCA: An ab initio, DFT and semiempirical SCF-MO*. jan. 2013. Disponível em: <<http://www.cec.mpg.de/downloads.html>>.
- NICOLAI, H. T. et al. Unification of trap-limited electron transport in semiconducting polymers. *Nature Materials*, v. 11, n. 10, p. 882–887, 2012.
- NIU, Q. et al. High-efficiency conjugated-polymer-hosted blue phosphorescent light-emitting diodes. *Chinese Science Bulletin*, v. 57, n. 27, p. 3639–3643, 2012.
- OREN, T. I. The many facets of simulation through a collection of about 100 definitions. *SCS MS Magazine*, v. 2, n. 2, p. 82–92, abr. 2011.
- PANTAZIS, D. A. et al. All-electron scalar relativistic basis sets for third-row transition metal atoms. *Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 4, n. 6, p. 908–919, 2008.
- PARR, R. G.; YANG, W. Density functional approach to the frontier-electron theory of chemical reactivity. *Journal of the American Chemical Society*, v. 106, n. 14, p. 4049–4050, 1984.
- PARR, R. G.; YANG, W. *Density-Functional Theory of atoms and molecules*. 1. ed. [S.l.]: Oxford University Press, 1989. ISBN 0-19-504279-4.
- PASCHOAL, D. et al. The role of the basis set and the level of quantum mechanical theory in the prediction of the structure and reactivity of cisplatin. *Journal of computational chemistry*, v. 33, n. 29, p. 2292–2302, 2012.
- PASENKIEWICZ-GIERULA, M.; SEALY, R. C. Analysis of the ESR spectrum of synthetic dopa melanin. *Biochimica et Biophysica Acta*, v. 884, n. 3, p. 510–516, 1986.
- PEZZELLA, A. et al. 5,6–Dihydroxyindole oxidation in phosphate Buffer/Polyvinyl alcohol: A new model system for studies of visible chromophore development in synthetic eumelanin polymers. *Photochemistry and Photobiology*, v. 86, n. 3, p. 533–537, 2010.
- POPLE, J. A.; BEVERIDGE, D. L.; DOBOSH, P. A. Approximate self-consistent molecular-orbital theory V: Intermediate neglect of differential overlap. *The Journal of Chemical Physics*, v. 47, n. 6, p. 2026–2033, 1967.

- PROTA, G. *Melanins and Melanogenesis*. 1. ed. [S.l.]: Academic Press, 1992. ISBN 0125659709.
- RAIZMAN, A.; SUSS, J. T.; LOW, W. Quadrupole interaction and static Jahn-Teller effect in the EPR spectra of Ir<sup>2+</sup> in MgO and CaO. *Physical Review B*, v. 15, n. 11, p. 5184–5196, 1977.
- RAUSCH, A. F.; THOMPSON, M. E.; YERSIN, H. Blue light emitting Ir(III) compounds for OLEDs - new insights into ancillary ligand effects on the emitting triplet state. *J. Phys. Chem. A*, v. 113, n. 20, p. 5927–5932, 2009.
- RAUSCH, A. F.; THOMPSON, M. E.; YERSIN, H. Matrix effects on the triplet state of the OLED emitter Ir(4,6-dFppy)<sub>2</sub>(pic) (FIrpic): investigations by High-Resolution optical spectroscopy. *Inorganic Chemistry*, v. 48, n. 5, p. 1928–1937, 2009.
- RESZKA, K. J.; MATUSZAK, Z.; CHIGNELL, C. F. Lactoperoxidase–catalyzed oxidation of melanin by reactive nitrogen species derived from nitrite (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>): An EPR study. *Free Radical Biology and Medicine*, v. 25, n. 2, p. 208–216, 1998.
- RIDLEY, J.; ZERNER, M. Intermediate neglect of differential overlap technique for spectroscopy - pyrrole and azines. *Theoretica Chimica Acta*, v. 32, n. 2, p. 111–134, 1973.
- RIEGER, P. H. *Electron Spin Resonance: Analysis and Interpretation*. 1. ed. [S.l.]: RSC Publishing, 2007. ISBN 978-0-85404-355-2.
- ROICHMAN, Y.; TESSLER, N. Generalized einstein relation for disordered semiconductors - implications for device performance. *Applied Physics Letters*, v. 80, n. 11, p. 1948–1950, 2002.
- ROTHER, C.; KING, S.; MONKMAN, A. Long-range resonantly enhanced triplet formation in luminescent polymers doped with iridium complexes. *Nature Materials*, v. 5, n. 6, p. 463–466, 2006.
- ROTHER, C.; KING, S.; MONKMAN, A. Systematic study of the dynamics of triplet exciton transfer between conjugated host polymers and phosphorescent iridium (III) guest emitters. *Physical Review B*, v. 73, n. 24, 2006.
- ROY, R. K.; PAL, S.; HIRAO, K. On non-negativity of fukui function indices. *The Journal of Chemical Physics*, v. 110, n. 17, p. 8236–8245, 1999.
- RUGGI, A.; LEEUWEN, F. W. van; VELDEERS, A. H. Interaction of dioxygen with the electronic excited state of ir(III) and ru(II) complexes: Principles and biomedical applications. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 255, n. 21–22, p. 2542–2554, 2011.
- RUNGE, E.; GROSS, E. K. U. Density-functional theory for time-dependent systems. *Physical Review Letters*, v. 52, n. 12, p. 997–1000, 1984.
- SAJOTO, T. et al. Temperature dependence of blue phosphorescent cyclometalated Ir(III) complexes. *Journal of the American Chemical Society*, v. 131, n. 28, p. 9813–9822, 2009.
- SARNA, T.; SEALY, R. Free radicals from eumelanins: Quantum yields and wavelength dependence. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, v. 232, n. 2, p. 574–578, 1984.
- SATIN, M. *Food Irradiation: A Guidebook, Second Edition*. 2. ed. [S.l.]: CRC Press, 1996.

- SATO, T.; YOKOYAMA, H.; OHYA, H. Electrically detected magnetic resonance (EDMR) measurements of bulk silicon carbide (SiC) crystals. *Chemistry Letters*, v. 35, n. 12, p. 1428–1429, 2006.
- SCHAEFER, S. et al. Spin-dependent processes in ZnPc single layer devices. *Physica Status Solidi (b)*, v. 246, n. 11-12, p. 2844–2848, 2009.
- SCHAFER, A. et al. COSMO implementation in TURBOMOLE: extension of an efficient quantum chemical code towards liquid systems. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 2, n. 10, p. 2187–2193, 2000.
- SCHARFETTER, D.; GUMMEL, H. Large-signal analysis of a silicon read diode oscillator. *IEEE Transactions on Electron Devices*, v. 16, n. 1, p. 64–77, 1969.
- SCHMEITS, M. Electron and hole mobility determination in organic layers by analysis of admittance spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, v. 101, n. 8, p. 084508, 2007.
- SCHMIDT, M. W. et al. General atomic and molecular electronic structure system. *Journal of Computational Chemistry*, v. 14, p. 1347–1363, 1993.
- SCHNEGG, A. et al. Pulsed electrically detected magnetic resonance for thin film silicon and organic solar cells. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 14, n. 42, p. 14418–14438, 2012.
- SCHWARTZ, B. J. Conjugated polymers as molecular materials: How chain conformation and film morphology influence energy transfer and interchain interactions. *Annual Review of Physical Chemistry*, v. 54, n. 1, p. 141–172, 2003.
- SCURLOCK, R. D. et al. Singlet oxygen as a reactive intermediate in the photodegradation of an electroluminescent polymer. *Journal of the American Chemical Society*, v. 117, n. 41, p. 10194–10202, 1995.
- SEO, J. H.; KIM, Y. K.; HA, Y. Efficient blue-green organic light-emitting diodes based on heteroleptic tris-cyclometalated iridium(III) complexes. *Thin Solid Films*, v. 517, n. 5, p. 1807–1810, jan. 2009.
- SHAO, M. et al. Triplet–charge annihilation versus triplet–triplet annihilation in organic semiconductors. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 1, n. 7, p. 1330–1336, 2013.
- SHOUSTIKOV, A.; YOU, Y.; THOMPSON, M. E. Electroluminescence color tuning by dye doping in organic light-emitting diodes. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, v. 4, n. 1, 1998.
- SILVA, E. A. B. et al. Low dose ionizing radiation detection using conjugated polymers. *Applied Physics Letters*, v. 86, n. 13, p. 131902–131903, 2005.
- UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. E. A. B. SILVA, C. F. O. GRAEFF, J. F. BORIN e R. F. BIANCHI. *Dosímetro de radiação ionizante e método de utilização*. 2007. BR n. PI 8903105-9.
- SILVA, M. I. N. da et al. Synthetic melanin thin films: Structural and electrical properties. *Journal of Applied Physics*, v. 96, n. 10, p. 5803–5807, nov. 2004.

SIVASUBRAMANIAM, V. et al. Fluorine cleavage of the light blue heteroleptic triplet emitter FIrpic. *Journal of Fluorine Chemistry*, v. 130, n. 7, p. 640–649, 2009.

SONG, J. Y. et al. Effect of excited states and applied magnetic fields on the measured hole mobility in an organic semiconductor. *Physical Review B*, v. 82, n. 8, p. 085205, 2010.

SOUKA, N.; FARAG, A. N. Dosimetric studies based on the radiation-induced bleaching of sudan red and sudan blue dyes in organic solutions. *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part A. Applied Radiation and Isotopes*, v. 41, n. 8, p. 739–744, 1990.

STABIN, M. G.; BRILL, A. B. Radiation dosimetry and exposure in nuclear medicine. *Seminars in Nuclear Medicine*, v. 38, n. 5, p. 306–307, 2008.

STEWART, J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods I. Method. *Journal of Computational Chemistry*, v. 10, n. 2, p. 209–220, 1989.

STEWART, J. J. P. MOPAC: a semiempirical molecular orbital program. *Journal of Computer-Aided Molecular Design*, v. 4, n. 1, p. 1–103, 1990.

STEWART, J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods v: Modification of NDDO approximations and application to 70 elements. *Journal of Molecular Modeling*, v. 13, p. 1173–1213, 2007.

STEWART, J. J. P. *MOPAC2009 : Molecular Orbital Package*. [S.l.]: Stewart Computational Chemistry, 2009.

STRUBBE, D. A. et al. Response functions in TDDFT: Concepts and implementation. In: MARQUES, M. A. L. et al. (Ed.). *Fundamentals of Time-Dependent Density Functional Theory*. [S.l.]: Springer, 2012. p. 139–166.

SZABO, A.; OSTLUND, N. S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. [S.l.]: Dover Publications, 1996. ISBN 0486691861.

SZYMANSKI, M. Z. et al. Comparison of simulations to experiment for a detailed analysis of space-charge-limited transient current measurements in organic semiconductors. *Physical Review B*, v. 85, n. 19, p. 195205, 2012.

TESSLER, N. et al. Charge transport in disordered organic materials and its relevance to Thin-Film devices: A tutorial review. *Advanced Materials*, v. 21, n. 27, p. 2741–2761, 2009.

TREBOUX, G. et al. Blue phosphorescent iridium(III) complex. a reaction path on the triplet potential energy surface. *Chemistry Letters*, v. 36, n. 11, p. 1344–1345, 2007.

U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE. *NIST XCOM: Photon Cross Sections Database*. 2010. Disponível em: <<http://www.nist.gov/physlab/data/xcom/index.cfm>>.

U.S. DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES. Toxicological profile for bromoform and dibromochloromethane - Agency for toxic substances and disease registry. 2005. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp.asp?id=713&tid=128#bookmark01>>.

- VISMARA, M. V. G. *Estudo das propriedades dosimétricas de polímeros conjugados*. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia de Materiais) — Faculdade de Ciências - POSMAT - UNESP, Bauru/SP, 2011.
- WAGEMANS, W. et al. Frequency dependence of organic magnetoresistance. *Applied Physics Letters*, v. 97, p. 123301, 2010.
- WAGENKNECHT, P. S.; FORD, P. C. Metal centered ligand field excited states: Their roles in the design and performance of transition metal based photochemical molecular devices. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 255, n. 5–6, p. 591–616, 2011.
- WALKER, A. B.; KAMBILI, A.; MARTIN, S. J. Electrical transport modelling in organic electroluminescent devices. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 14, n. 42, p. 9825, out. 2002.
- WANG, S.-F. et al. DFT investigation on the trans-cis photoisomerization of pentamethine cyanine dye model molecule. *Chinese Journal of Structural Chemistry*, v. 30, n. 3, p. 401–411, 2011.
- WANG, X. Z. et al. Synthesis, characterization and photovoltaic behavior of a very narrow-bandgap metallopolyyne of platinum: Solar cells with photocurrent extended to near-infrared wavelength. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, v. 20, n. 3, p. 478–487, 2010.
- WEIL, J. A.; BOLTON, J. R. *Electron Paramagnetic Resonance*. 2. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2007. ISBN 978-0471-75496-1.
- WERNER, H. R.; FIRESTONE, R. F. Kinetics of the  $\gamma$ -Ray-Induced decomposition of chloroform. *Journal of Physical Chemistry*, v. 69, n. 3, p. 840–849, mar. 1965.
- WILLIAMS, J. A. G. Photochemistry and photophysics of coordination compounds: Platinum. In: BALZANI, V.; CAMPAGNA, S. (Ed.). *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds II*. [S.l.]: Springer Berlin Heidelberg, 2007, (Topics in Current Chemistry, 281). p. 205–268.
- WIMBAUER, T. et al. Recombination centers in GaAs/Al<sub>0.4</sub>Ga<sub>0.6</sub>As heterostructures investigated by optically and electrically detected magnetic resonance. *Physical Review B*, v. 58, n. 8, p. 4892–4902, 1998.
- WOHLGENANT, M.; VARDENY, Z. V. Spin-dependent exciton formation rates in  $\pi$  conjugated materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 15, n. 3, p. R83–R107, 2003.
- WOLFRAM RESEARCH. *Mathematica 7.0*. Champaign: Wolfram Research, 2008. Disponível em: <<http://www.wolfram.com/mathematica/>>.
- WONG, W.-Y.; HO, C.-L. Organometallic photovoltaics: A new and versatile approach for harvesting solar energy using conjugated polymetallaynes. *Accounts of Chemical Research*, v. 43, n. 9, p. 1246–1256, 2010.
- WÜLLEN, C. van. Molecular density functional calculations in the regular relativistic approximation: Method, application to coinage metal diatomics, hydrides, fluorides and chlorides, and comparison with first-order relativistic calculations. *The Journal of Chemical Physics*, v. 109, n. 2, p. 392–399, 1998.

XAVIER, P. H. P. *Estudo detalhado da síntese de melanina em DMSO*. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia de Materiais) — Faculdade de Ciências - POSMAT - UNESP, Bauru/SP, 2011.

XU, X.; GODDARD, W. A. The X3LYP extended density functional for accurate descriptions of nonbond interactions, spin states, and thermochemical properties. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, v. 101, n. 9, p. 2673–2677, mar. 2004.

YAN, L. et al. Changing inter-molecular spin-orbital coupling for generating magnetic field effects in phosphorescent organic semiconductors. *Applied Physics Letters*, v. 100, n. 1, p. 013301–013301–3, 2012.

YANG, B. et al. Theoretical study on the influence of ancillary ligand on the energy and optical properties of heteroleptic phosphorescent Ir(III) complexes. *Journal of Luminescence*, v. 131, n. 6, p. 1158–1163, 2011.

YANG, W.; MORTIER, W. J. The use of global and local molecular parameters for the analysis of the gas-phase basicity of amines. *Journal of the American Chemical Society*, v. 108, n. 19, p. 5708–5711, 1986.

ZAJAC, G. et al. The fundamental unit of synthetic melanin: a verification by tunneling microscopy of X-ray scattering results. *Biochimica et Biophysica Acta - General Subjects*, v. 1199, n. 3, p. 271–278, 1994.

ZHONG, H. et al. Photoluminescence quenching of conjugated polymer nanocomposites for gamma ray detection. *Nanotechnology*, v. 19, p. 505503, 2008.

ZHONG, J. et al. Following fungal melanin biosynthesis with solid-state NMR: Biopolymer molecular structures and possible connections to cell-wall polysaccharides. *Biochemistry*, v. 47, n. 16, p. 4701–4710, 2008.

ZHUO, J.-M. et al. Direct spectroscopic evidence for a photodoping mechanism in polythiophene and poly(bithiophene-alt-thienothiophene) organic semiconductor thin films involving oxygen and sorbed moisture. *Advanced Materials*, v. 21, n. 46, p. 4747–4752, 2009.