

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”

Faculdade de Ciências/Campus de Bauru

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

ANDREI PAULO DE ASSIS

**Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) aplicada em
semicondutores orgânicos**

Bauru – SP

2012

ANDREI PAULO DE ASSIS

**Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) aplicada em semicondutores
orgânicos**

Dissertação apresentada como parte do requisito à obtenção do Título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais do Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, da Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”.

Orientador: Carlos Frederico de Oliveira Graeff

Bauru – SP

2012

Assis, Andrei Paulo de.
Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) aplicada em
semicondutores orgânicos/ Andrei Paulo de Assis, 2012.
80 f.il. (CDROM)

Orientador: Carlos Frederico de Oliveira Graeff.

Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual
Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2012.

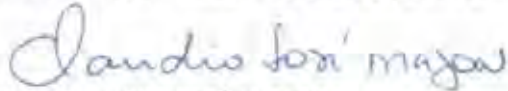
1. Degradação de compostos organometálicos.
2 Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE).
3. Transferência de carga metal-ligante (TCML). I.
Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências.
II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE ANDREI PAULO DE ASSIS, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

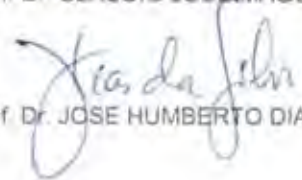
Aos 15 dias do mês de março do ano de 2012, às 14:00 horas, no(a) Sala de Seminários II do Departamento de Matemática, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. CARLOS FREDERICO DE OLIVEIRA GRAEFF do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. CLAUDIO JOSÉ MAGON do(a) Departamento de Física e Informática / Instituto de Física de São Carlos, Prof. Dr. JOSE HUMBERTO DIAS DA SILVA do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de ANDREI PAULO DE ASSIS, intitulado "RESSONANCIA PARAMAGNETICA ELETRONICA (RPE) APLICADA EM SISTEMAS MOLECULARES 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. CLAUDIO JOSÉ MAGON



Prof. Dr. JOSE HUMBERTO DIAS DA SILVA

Dedico este trabalho aos meus pais, Durval e Ivani, que são a base de tudo, e à minha família e amigos por todo o incentivo durante esta jornada.

Agradecimentos

A Deus por iluminar meu caminho, me amparar e me dar forças nos momentos difíceis e por me suprir em todas as minhas necessidades.

Ao Prof. Dr. Carlos F. O. Graeff, pelas oportunidades apresentadas e, principalmente, pela confiança em mim depositada.

Aos amigos Augusto Batagin-Neto e Marina Piacenti pelas várias discussões e instruções e por me ajudar a manter o foco no trabalho a todo o momento.

Aos meus pais Durval e Ivani, aos meus irmãos Andréia, Andressa e Durval Jr e a minha namorada Karen, pela paciência, apoio, compreensão, carinho e amor oferecidos durante este percurso.

Aos amigos do Laboratório de Novos-Materiais e Dispositivos, Alejandra, Bruna, David, Douglas, Érika, Juliana, Marcus, Oswaldo, Pedro e Vagner pela amizade e pelo excelente ambiente de trabalho e pelas inúmeras discussões oportunas.

A todos os meus familiares e amigos, que de alguma maneira me apoiaram durante este tempo.

A todos que direta e indiretamente me ajudaram na execução deste trabalho.

Aos meus colegas e professores da POSMAT.

E por último, mas não menos importante, ao CNPq pela bolsa de mestrado.

"A ciência humana de maneira nenhuma nega a existência de Deus. Quando considero quantas e quão maravilhosas coisas o homem compreende, pesquisa e consegue realizar, então reconheço claramente que o espírito humano é obra de Deus, e a mais notável."

Galileu Galilei

"O que sabemos é uma gota, o que ignoramos é um oceano"

Isaac Newton

Assis, A. P. de. “**Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) aplicada em semicondutores orgânicos**” 2012. 80 f. Dissertação (Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais). UNESP, Bauru, SP, 2012.

Resumo

Um importante fator para a vida útil de dispositivos emissores de luz que utilizam compostos organometálicos como material emissor é a compreensão do seu mecanismo de degradação. O principal mecanismo de degradação destes materiais é a dissociação reversível/irreversível entre o átomo metálico central e um de seus ligantes após a excitação da molécula emissora. O complexo de carga formado em decorrência da dissociação irreversível pode ser sensível a campos magnéticos aplicados, através da interação do campo com o elétron desemparelhado.

Desta forma, neste trabalho foram avaliados, através de medidas de ressonância paramagnética eletrônica (RPE), os possíveis processos de degradação em sistemas contendo a dispersão de dois compostos organometálicos *fac tris*(2-fenilpiridina) *irídio* ($Ir(ppy)_3$) e *irídio bis*(4,6-difluorfenil)-*piridinato-N,C2* *picolinato* (*Flrpic*) em diferentes matrizes poliméricas como o poliestireno (PS), o poli(9,9-dioctilfluoreno-2,7-dil) (PFO) e o polimetilmetacrilato (PMMA). Foi avaliada ainda a influência da molécula doadora de cargas 1,2,4,5-tetracianobenzeno (TCNB) na dispersão *Flrpic*+PS. Os processos de degradação foram estudados através da análise de diversos parâmetros, como o comportamento do sinal de RPE com a foto-excitação, processo de relaxação do sinal em diferentes temperaturas e à avaliação do sinal de RPE dos compostos organometálicos puros e nas diferentes dispersões em matrizes poliméricas.

Os resultados mostraram que um sinal de RPE relativamente baixo é obtido para o composto *Flrpic* puro. Entretanto a sua inserção em matrizes poliméricas promoveu um aumento significativo da intensidade do sinal. Dados de absorção e emissão óptica dos compostos evidenciaram que espécies excitadas são inicialmente fotogeradas nos complexos metálicos, promovendo a posterior formação de centros paramagnéticos, próximos ao átomo de *Irídio*. A análise dos níveis de energia dos compostos sugere ainda o aprisionamento de éxcitons nestes complexos, os quais foram associados a processos de transferência de carga metal-

ligante (TCML). Processos de TCML induzem a formação de defeitos estruturais, (descomplexação de ligantes) estabilizados eletrostaticamente pelas matrizes. Desta forma, o sinal de RPE pode ser atribuído a fragmentos catiônicos dos compostos organometálicos resultantes.

A análise da energia de ativação indicou uma energia média de interação eletrostática de $\sim 0,6$ eV entre o ligante e as matrizes, o que promove a estabilização do sinal. Na ausência de iluminação, a restauração da estrutura inicial por agitação térmica seria responsável pela queda do sinal de RPE.

Palavra Chave: Degradação de compostos organometálicos, Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE), Transferência de Carga Metal-Ligante (TCML).

Assis, A. P. de. **“Electron Paramagnetic Resonance (EPR) applied in organic semiconductors”** 2012. 80 p. Dissertation (Graduate Program in Materials Science and Technology). UNESP, Bauru, SP, 2012.

Abstract

Understanding the degradation mechanism of light emitting devices based on organometallic compounds is the major point to improve their life time. The main mechanism of degradation of these materials is the reversible/irreversible dissociation between the central metallic atom and one of its ligands after the excitation of the emitting molecule. The charge complex formed due to the irreversible dissociation may be sensitive to applied magnetic fields through the field interaction with the unpaired electron.

Thus, in this study the possible degradation processes in dispersion systems composed by two organometallic compounds Iridium(III)bis[(4,6-fluorophenyl)-pyridinato-N,C^{2'}]picolinate (FIrpic) and iridium(III)fac-tris(2-phenylpyridine) (Ir (ppy)₃) in different polymer matrices (polystyrene (PS), poly(methylmethacrylate) (PMMA) and poly(9,9-dioctylfluorene) (PFO) were analysed through electron paramagnetic resonance (EPR) technique. The influence of a charge donor molecule 1,2,4,5-tetracyanobenzene (TCNB) in FIrpic+PS dispersion was also examined. The processes of degradation were studied by analysing a variety of parameters such as the behaviour of the EPR signal with the photoexcitation, the process of signal relaxation at different temperatures and the evaluation of the EPR signal of pure organometallic compounds and its dispersion in different polymeric matrices.

The results showed that a relatively low EPR signal is obtained for pure FIrpic compound. However its insertion in polymeric matrices caused a significant increase in the signal intensity. The optical absorption and emission data have shown that the excited species are initially photogenerated in metal complexes of those compounds, promoting the subsequent formation of paramagnetic centres, close to Iridium atom. The energy levels analysis also suggests an exciton trapping process, which were associated with metal-ligand charge transfer (MLCT) processes. MLCT processes induces the formation of structural defects (ligand decomplexation)

for electrostatically stabilized matrix. Thus, the EPR signal could be attributed to the cationic fragments of the resulting organometallic compounds.

The activation energy analysis indicated an average energy of electrostatic interaction of ~ 0.6 eV between the ligand and the matrices, which promotes the stabilization of the signal. In the absence of illumination, the restoration of the initial structure by thermal agitation would be responsible for the drop of the EPR signal.

Keywords: Degradation of organometallic compounds, Electron Paramagnetic Resonance (EPR), metal-ligand charge transfer (MLCT).

Lista de Figuras

Figura 1 - Resultados preliminares da amostra e dos compostos puros de FIrpic, TCNB e PS evidenciando um possível processo de transferência de carga.	3
Figura 2 - Estruturas de complexos organometálicos comumente empregados em OLEDs fosforescentes.	6
Figura 3 - (a) Espectro de absorção do Ir(ppy) ₃ , (b) Espectro de absorção de FIrpic, a curva 1' é ampliada em 10 vezes.	7
Figura 4 - (a) Espectro de emissão do Ir(ppy) ₃ em solução (linha tracejada) e em mistura de 7% em peso Ir(ppy) ₃ :CBP (linha contínua). (b) Espectro de emissão do FIrpic em CH ₂ Cl ₂ com excitação de 300 nm.	8
Figura 5 - Formas de dissociação do (a) FIrpic e (b) Ir(ppy) ₃ após a foto-excitação	9
Figura 6 - (a) Desdobramento do nível de energia de um spin eletrônico devido a aplicação de um campo magnético externo H_0 . (b) distribuição dos spins eletrônicos entre os níveis (I) no equilíbrio térmico, (II) após excitação pela microonda e (III) após a relaxação de spins por interações spin-rede.	14
Figura 7 - Esquema da estrutura hiperfina de interação entre um elétron desemparelhado com o spin nuclear, em função do campo magnético para um sistema com $S = 1/2$ e $I = 1/2$. Logo abaixo um espectro típico de RPE em um campo magnético $\vec{H}$ e sua interação hiperfina com constante de acoplamento hiperfino (A_0). A transição da linha tracejada seria observada se $A_0=0$ (ausência de interação hiperfinas).	17
Figura 8 - Estrutura química do nitróxido 2,2,6,6 tetrametil pirrolidina-N-oxil. São mostrados os valores do fator g medidos com o campo magnético nas direções mostradas na figura. Se o mesmo radical livre é colocado em solução, em média o valor $g_{iso}=(2,009+2,0027+2,006)/3 = 2,0059$ será obtido.	19
Figura 9 - Espectros de RPE de uma amostra de moléculas paramagnéticas orientadas aleatoriamente com $S = 1/2$ e caracterizada por uma anisotropia axial. Neste exemplo os valores ao longo dos três eixos ortogonais fixados na molécula são assumidos como $g_x=g_y=2,0023$ e $g_z=2,006$. (a,c) absorção de RPE, (b,d) primeira derivada da absorção com o respectivo campo magnético. (a,b) espectros referentes a frequência de micro-ondas $\nu=9,5\text{GHz}$ (Banda-X), (c,d) espectros obtido com o mesmo parâmetro g referente a frequência de micro-ondas 10 vezes maior $\nu=95\text{GHz}$ (Banda-W).	20

Figura 10 - Espectro de RPE do Ir^{2+} em Mg_2SiO_4 com espectrômetro de banda Q (34,620 GHz).	21
Figura 11 - Espectro de RPE do Ir^{2+} em um cristal de CaO em 93K em um espectrômetro de banda X (9,093GHz).....	22
Figura 12 - Acima, absorção de micro-ondas de um espectro de RPE. Abaixo, um sinal típico de RPE obtido.....	24
Figura 13 - Comportamento da saturação com caráter heterogêneo de uma amostra de carvão.	26
Figura 14 - Estrutura molecular dos compostos avaliados neste trabalho: i) FIrpic, ii) $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ iii) TCNB, iv) PS, v) PFO e vi) PMMA.....	27
Figura 15 - Transições de spin do marcador de manganês.....	29
Figura 16 - Espectro de fotoluminescência da amostra 1 (FIrpic+TCNB+PS), dos compostos FIrpic e $\text{Ir}(\text{ppy})_3$, da molécula TCNB, todos excitados em 370nm.	31
Figura 17 - Espectro de absorção da Amostra 1 (FIrpic+TCNB+PS), dos compostos FIrpic e $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ puros e da molécula TCNB.....	32
Figura 18 - Efeito da modulação no espectro de RPE do FIrpic e TCNB dispersos na matriz polimérica PS.....	33
Figura 19 - Efeito da potência de micro-ondas no espectro de RPE do FIrpic e TCNB disperso na matriz polimérica PS.	34
Figura 20 - Resposta da Amostra 1 em função do tempo de iluminação com LED.	36
Figura 21 - Variação da amplitude do sinal de RPE com o tempo de iluminação (Amostra 1).	37
Figura 22 - Sinal de RPE da Amostra 1 (FIrpic+TCNB+PS) em função do tempo após interrupção da iluminação.	37
Figura 23 - Variação da amplitude do sinal de RPE com o tempo após a interrupção da iluminação.	38
Figura 24 - Tempo característico de relaxação τ (s) em função do inverso da temperatura, e dados da regressão linear.....	40
Figura 25 - Espectro de RPE da Amostra 1 em 77 K (linha tracejada) e em ~300 K (linha sólida).	41
Figura 26 - Espectro de RPE do composto FIrpic. Os sinais de maior amplitude observado no extremo são referentes ao sinal do marcador de manganês.....	43
Figura 27 - Espectro de RPE da molécula TCNB.	44
Figura 28 - Espectro de RPE da matriz PS.....	44

Figura 29 - Espectro de RPE do composto FIrpic+TCNB.	45
Figura 30 - Espectro de RPE do composto FIrpic+PS. O ganho do sinal foi 1/3 do utilizado nas demais análises.	46
Figura 31 - Espectros de RPE de (a) matriz de PMMA; (b) composto FIrpic+PMMA (Amostra 4); (c) matriz de PFO; (d) composto FIrpic+PFO (Amostra 5).	47
Figura 32 - Espectro de RPE do FIrpic disperso em PS em 77 K (linha tracejada) e em ~300 K (linha sólida).	48
Figura 33 - Espectro de RPE do FIrpic disperso em PMMA em 77 K (linha tracejada) e em ~300 K (linha sólida).	49
Figura 34 - Espectro de RPE do FIrpic disperso em PFO em 77 K (linha tracejada) e em ~300 K (linha sólida).	50
Figura 35 - Espectro de RPE do FIrpic disperso em PS (linha sólida) e PMMA (linha tracejada).	51
Figura 36 - Comportamento de relaxação das amostras 3 (FIrpic+PS) e 4 (FIrpic+PMMA) na temperatura de 343 K.	52
Figura 37 - Espectro de RPE do composto organometálico Ir(ppy) ₃	53
Figura 38 - Espectro de RPE das amostras (a) Ir(ppy) ₃ +PS, (3,4 mg); (b) Ir(ppy) ₃ +PMMA, (2,5 mg); (c) Ir(ppy) ₃ +PFO, (2,6 mg).	54
Figura 39 - (a) Espectro de RPE do Ir(ppy) ₃ disperso em PS em 77 K (linha tracejada) e em ~300 K (linha sólida). (b) Espectro de RPE do Ir(ppy) ₃ disperso em PMMA em 77 K (linha tracejada) e em ~300 K (linha sólida).	56
Figura 40 - Espectro de RPE do Ir(ppy) ₃ disperso em PS (linha sólida) e PMMA (linha tracejada).	57
Figura 41 - Comportamento de relaxação das amostras 6 (círculo) e 7 (triângulo) na temperatura de 343 K.	58
Figura 42 - Espectro de RPE da dispersão dos compostos FIrpic (linha sólida) e Ir(ppy) ₃ (linha tracejada) em matriz (a) de PS e (b) de PMMA.	60
Figura 43 - Relaxação do sinal de RPE dos compostos FIrpic (quadrado) e Ir(ppy) ₃ (círculo) na matriz de PS (a) e na matriz de PMMA (b).	61
Figura 44 - Simulação do sinal de RPE do composto FIrpic em PMMA na temperatura de 77 K (a) e na temperatura de ~300 K (b). Em verde espectros experimentais e em azul os simulados.	63
Figura 45 - Esquema do mecanismo proposto.	68

Figura 46 - Esquema dos níveis de energia dos diversos compostos avaliados: FIrpic, PMMA, PS, PFO, TCNB e Ir(ppy) ₃	70
Figura 47 - Mecanismo proposto para separação/estabilização de cargas em complexos contendo átomos de Irídio em matrizes poliméricas.	72

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Composição das amostras estudadas	27
Tabela 2 - Parâmetros de medidas utilizados no aparelho de RPE.	35
Tabela 3 - Tempo de relaxação (τ) obtido pelo ajuste do decaimento do sinal para diferentes temperaturas.....	39
Tabela 4 - Energia de Ativação das diferentes dispersões do composto FIrpic	52
Tabela 5 - Energia de Ativação das diferentes dispersões do composto Ir(ppy) ₃	58
Tabela 6 - Fator g das amostras	61
Tabela 7 - Parâmetros empregados na simulação do espectro de RPE	64
Tabela 8 - Análise de RPE das amostras em estudo.....	65
Tabela 9 - Estimativa do número de moléculas por monômero	69
Tabela 10 - Diferença entre os orbitais de fronteira entre os compostos estudados.....	70

Lista de símbolos e abreviaturas

OLEDs - diodos orgânicos emissores de luz

LED - diodos emissores de luz

OFETs - transistores orgânicos de efeito de campo

Ir(ppy)_3 - fac tris(2-fenilpiridina) irídio

FIrpic - irídio bis(4,6-difluorfenil)-piridinato-N,C2) picolinato

Btp2Ir(acac) - bis(2-(2-benzo(4,5-a)tienil)piridinato-N,C30)irídio acetilacetato)

TCML^1 - transferência singlete de carga metal-ligante

TCML^3 - transferência tripleto de carga metal-ligante

TCML - transferência de carga metal-ligante

CO_2 - dióxido de carbono

ECM - efeitos de campo magnético

CI - cruzamento intersistema

RPE - ressonância paramagnética eletrônica

h - constante de Planck

ν - frequência de radiação

$\vec{\mu}_e$ - momento magnético do elétron

$\vec{l}$ - momento angular orbital

$\vec{s}$ - momento angular de spin

g - fator de desdobramento espectroscópico do elétron

μ_B - magnéton de Bohr

$\hbar$ - constante de Planck dividida por 2π

m_e - massa do elétron

$|e|$ - módulo da carga eletrônica

$\vec{L}$ - momento angular orbital total

$\vec{S}$ - momento angular de spin total

$\vec{\mu}_L$ - momento magnético orbital

$\vec{\mu}_S$ - momento magnético de spin.

$\vec{J}$ - momento angular total

λ - constante de acoplamento spin-órbita

H_{LS} - Hamiltoniano de Spin (interação Spin-órbita)

$\vec{H}$ - campo magnético

E - energia

$\vec{\mu}$ - momento magnético eletrônico

α - estado de configuração spin up

β - estado de configuração spin down

m_s - projeção do spin

H_0 - campo magnético externo aplicado

ΔE - diferença entre níveis de energia

N_+ - população de spin no estado up

N_- - população de spin no estado down

T - temperatura

k_B - constante de Boltzmann

H_1 - campo magnético externo oscilante

$\vec{I}$ - spin nuclear

$\vec{\mu}_N$ - momento magnético nuclear

g_N - fator de desdobramento espectroscópico do núcleo

μ_{BN} - magnéton de Bohr nuclear

m_s - número quântico de spin do elétron

m_I - número quântico de spin do núcleo

A - constante de acoplamento hiperfino

Q - momento de quadrupolo

H_{res} - campo magnético central ressonante

ΔH_{pp} - largura de linha

Δy_{pp} - amplitude do sinal de pico a pico

H_{mod} - amplitude de modulação

P - potência de micro-ondas

PS - poliestireno

PFO - poli(9,9-dioctilfluoreno-2,7-dil)

PMMA - polimetilmetacrilato

TCNB - 1,2,4,5-tetracianobenzeno

CH_2Cl_2 - diclorometano

H_{SI} - Hamiltoniano de spin com interações hiperfinas

τ - tempo de relaxação

E_a - energia de ativação

B - largura média das hiperfinas relativas ao átomo de Irídio

UV- ultravioleta

T - temperatura

eV - elétron-volt

mT - militesla

mg - miligrama

mW - miliwatts

mG - miligauss

dB - decibel

nm - nanometro

°C - graus Celsius

TC - transferência de carga

^{191}Ir e ^{193}Ir - isótopos de Irídio

ΔE_{LUMO} - diferença de energia entre os LUMOs

ΔE_{HOMO} - diferença de energia entre os HOMOs

Sumário

1- Introdução.....	1
1.1 - Motivação do estudo	2
2 - Objetivos	4
3 - Fundamentos teóricos.....	4
3.1- Semicondutores orgânicos.....	4
3.2 - Materiais eletroluminescentes orgânicos	5
3.3 - Compostos organometálicos	5
3.4 - Degradação de compostos organometálicos	8
3.5 - Efeitos de campo magnético em semicondutores orgânicos	10
3.6 - Ressonância Paramagnética Eletrônica.....	11
3.6.1- Interações hiperfinas	16
3.6.2 - Anisotropia do Fator g	18
3.6.3 - Abundância do Ir para a forma do sinal.	20
3.7 - Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica.....	22
3.7.1- Parâmetros Experimentais Básicos	24
4 - Materiais e Métodos.....	26
4.1- Materiais.....	26
4.2 - Métodos.....	28
4.2.1- Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica	28
4.2.2 - Fotoexcitação	29
4.2.3 - Absorção UV-Vis e Fluorescência.....	30
5 - Resultados	30
5.1- Caracterização óptica dos materiais	30
5.2 - Medidas de Ressonância Paramagnética Eletrônica em sistemas contendo FIrpic	33
5.2.1 - Avaliação dos parâmetros de medida (modulação e potência)	33
5.2.2 - Dependência do sinal com o tempo de iluminação e temperatura	35
5.2.3 - Avaliação da Forma de Linha do sistema FIrpic+TCNB+PS.....	41
5.2.4 - Ressonância Paramagnética Eletrônica do sistema FIrpic+TCNB+PS	42
5.2.5 - Ressonância Paramagnética Eletrônica do composto FIrpic em diferentes matrizes	46
5.2.6 - Forma de Linha do composto FIrpic em diferentes matrizes.....	48
5.2.7 - Fator g do composto FIrpic em diferentes matrizes.....	50
5.2.8 - Energia de Ativação do composto FIrpic em diferentes matrizes.....	51
5.3 - Medidas de Ressonância Paramagnética Eletrônica em sistemas contendo Ir(ppy) ₃ ..	53
5.3.2 - Forma de Linha do composto Ir(ppy) ₃ em diferentes matrizes.....	55
5.3.3 - Fator g do composto Ir(ppy) ₃ em diferentes matrizes.....	57

5.3.4 - Energia de Ativação do composto Ir(ppy) ₃ em diferentes matrizes	58
5.4 - Aspectos dos diferentes compostos organometálicos na mesma matriz polimérica	59
5.4.1 - Fator g das matrizes em diferentes compostos organometálicos	59
5.4.2 - Processos de relaxação dos diferentes compostos organometálicos na mesma matriz	61
5.5 - Simulação do espectro de RPE	62
5.6 - Sumário dos resultados obtidos	64
6 - Discussão	66
7 - Conclusões	72
8 - Contribuições deste trabalho para a área de conhecimento	73
9 - Referências Bibliográficas	74

1- Introdução

Recentemente, grande atenção tem sido dada aos semicondutores orgânicos, principalmente devido às suas interessantes propriedades físicas, químicas e óptico-eletrônicas^[1]. Os materiais semicondutores orgânicos são promissores candidatos para a futura aplicação na produção em massa de dispositivos como, por exemplo, células fotovoltaicas^[2].

Certos materiais fluorescentes orgânicos podem apresentar características eletroluminescentes que se baseiam na emissão de luz através da injeção de carga, sob ação de um campo magnético aplicado^[3]. De fato, a presença de um metal na estrutura de materiais eletroluminescentes orgânicos, permite a ocorrência de emissões tripleto como principal fonte de radiação ao invés de apenas emissões singleto^[4-6]. Devido ao forte acoplamento spin-órbita entre o menor estado tripleto e o maior estado singleto induzidos pelo centro metálico, estes materiais permitem que ambos os éxcitons (singletos e tripletos) sejam utilizados na geração da eletroluminescência^[7,8].

Devido ao aumento do rendimento na emissão decorrente de suas emissões tripleto, os compostos organometálicos contendo em seu núcleo um metal pesado, tal como irídio ou platina, são frequentemente utilizados na geração da eletroluminescência^[6-16].

Porém durante a operação, quando iluminados, os compostos organometálicos podem sofrer degradação^[17]. O conhecimento do mecanismo fundamental da degradação dos complexos organometálicos é de vital importância, uma vez que o entendimento e a redução deste fenômeno é um pré-requisito para a aplicação bem sucedida do uso destes materiais na tecnologia^[17]. Por exemplo, um dos subprodutos decorrentes da degradação é a formação de complexos de carga. A geração destes complexos de carga é resultado da dissociação irreversível dos compostos organometálicos^[18,19] e que podem ser sensíveis a campos magnéticos, através da interação do complexo de carga com o campo.

Desta forma a técnica de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) pode ser uma interessante ferramenta na compreensão e caracterização destes fenômenos.

1.1 - Motivação do estudo

Um grupo de pesquisa da Universidade do Tennessee - USA, comandado pelo professor Bin Hu, vêm estudando há alguns anos a influência da dispersão de compostos organometálicos em matrizes poliméricas^[20-24] e a inclusão de moléculas receptoras de carga nestas dispersões*. Os compostos organometálicos apresentam alto acoplamento spin-órbita devido à presença do orbital metálico d no estado excitado^[8]. Segundo suas hipóteses, uma vez que os materiais orgânicos empregados como matrizes apresentam baixo acoplamento spin-órbita, a dispersão dos materiais organometálicos nestas matrizes promoveria o distanciamento entre os complexos metálicos, enfraquecendo possíveis interações spin-órbita intermoleculares e facilitando a observação de efeitos de campo magnético (ECM).

O grupo do professor Bin Hu estudou especificamente a dispersão dos compostos organometálicos Flrpic e Ir(ppy)₃ em matrizes poliméricas como o PFO e PS. No caso do Flrpic, associou ainda o TCNB, um conhecido aceitador de elétrons e complexo para formação de cristal com estável transferência de carga com compostos aromáticos^[25].

De fato, resultados experimentais mostram que alterando a concentração do composto organometálico Ir(ppy)₃ em matrizes de PFO, mudanças significativas na magnetoresistência e magnetocondutividade são observadas^[20]. Contudo, dados ainda não publicados[†] mostram a ausência de efeito no complexo organometálico Flrpic com a associação da molécula TCNB dispersos em uma matriz polimérica de poliestireno (PS), o que não pode ser compreendido pelo mecanismo anteriormente delineado.

A ausência de ECM na amostra Flrpic+TCNB+PS ainda não é bem compreendida, contudo sugere que os elementos da matriz não promovam apenas a dispersão das moléculas de Flrpic, mas que possíveis interações eletrônicas ou estruturais possam estar ocorrendo. Neste sentido, visando avaliar possíveis interações entre os compostos, o uso da técnica de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) mostra-se bastante interessante. Desta forma, o grupo do professor

* Comunicação Pessoal

† Comunicação Pessoal

Bin Hu entrou em contato com o Prof. Dr. Carlos F.O. Graeff, e pediu sua colaboração para a realização de medidas de RPE e o estudo destes compostos.

A Figura 1 ilustra os resultados preliminares de RPE dos compostos Flrpic, TCNB puros e Flrpic+TCNB+PS na proporção de 2 mg: 2 mg: 2,5 mg, obtidos pelo grupo do prof. Carlos F. O. Graeff[‡]. O espectro foi normalizado pela massa do Flrpic. A iluminação das amostras foi realizada com um LED de 370nm.

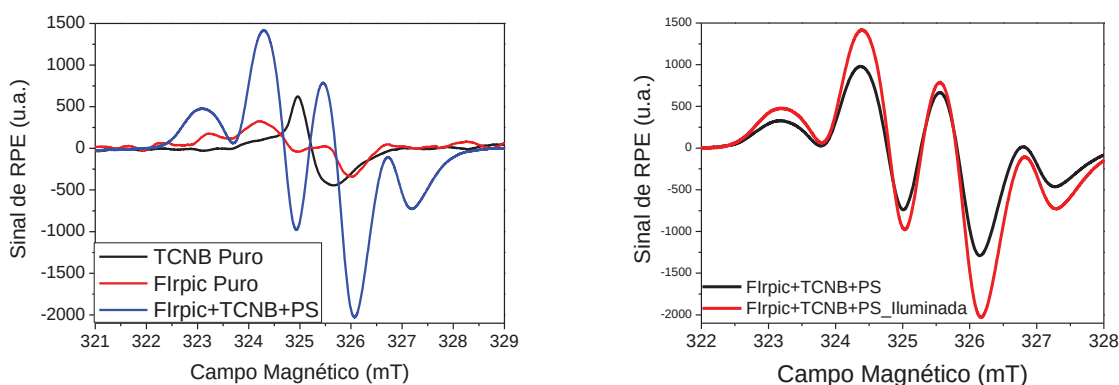


Figura 1 - Resultados preliminares da amostra e dos compostos puros de Flrpic, TCNB e PS evidenciando um possível processo de transferência de carga.

Como se pode observar, uma razão sinal-ruído razoavelmente baixa do sinal é obtida para os compostos puros. Contudo, a inserção da molécula TCNB e a matriz PS no sistema acarretam num aumento do sinal que sugere um possível processo de transferência de carga (TC) entre os compostos. Nota-se também que o sinal apresenta uma dependência com a iluminação, e um estudo sistemático do sinal com o tempo de iluminação, assim como com a temperatura do sistema poderiam auxiliar na compreensão dos processos e energia envolvidos. Desta forma, foram delineados os objetivos deste trabalho, descritos a seguir.

[‡] Comunicação Pessoal

2 - Objetivos

Com o objetivo de compreender os processos envolvidos no sistema Flrpic, TCNB dispersos em PS, este trabalho utilizou a técnica de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) para caracterizar a origem do sinal paramagnético observado. Verificou-se também a origem do sinal em outro composto organometálico (Ir(ppy)₃).

Este objetivo geral contempla os seguintes objetivos específicos:

- Avaliação do sinal de RPE dos compostos organometálicos puros e nas dispersões em matrizes poliméricas
- O comportamento do sinal de RPE com a fotoexcitação
- O processo de relaxação do sinal de RPE em diferentes temperaturas

3 - Fundamentos teóricos

3.1- Semicondutores orgânicos

Materiais semicondutores orgânicos têm sido objeto de interesse acadêmico e comercial ao longo das últimas duas décadas, e dispositivos comerciais bem sucedidos vem sendo lentamente inseridos no mercado^[26]. Recentemente, grande atenção tem sido dada aos semicondutores orgânicos, principalmente devido às suas interessantes propriedades físicas, químicas e óptico-eletrônicas^[1]. De fato, materiais semicondutores baseados em moléculas orgânicas ou poliméricas são candidatos promissores para a futura aplicação na produção em massa de dispositivos como células fotovoltaicas^[2].

Impressionantes melhorias no desempenho e eficiência obtidos durante a última década permitiu a exploração destes materiais em pesquisas básicas, atraindo o interesse da indústria e abrindo o caminho para aplicações práticas^[27]. No que tange a pesquisa básica, os semicondutores orgânicos possuem uma rica variedade de novos conceitos que foram descobertos devido à interação entre sua estrutura eletrônica e sua conformação espacial^[27]. No contexto da pesquisa aplicada, devido aos custos potencialmente baixos, facilidade de processamento, simples acondicionamento e compatibilidade com substratos flexíveis, os semicondutores orgânicos constituem um grupo de

materiais promissores para a confecção de dispositivos flexíveis, em especial displays de grande área, dispositivos de iluminação no estado sólido, *tags* de identificação de radiofrequência e dispositivos eletrônicos como diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs), transistores orgânicos de efeito de campo (OFETs), fotodiodos e células solares^[1,2,26,28,29].

3.2 - Materiais eletroluminescentes orgânicos

Alguns materiais semicondutores orgânicos podem apresentar características eletroluminescentes, que se baseiam na emissão de luz por um material fluorescente orgânico através da injeção de carga sob ação de um campo elétrico aplicado^[3].

Apesar dos materiais eletroluminescentes orgânicos serem promissores na fabricação de dispositivos emissores de luz (OLEDs), eles possuem uma limitação fundamental, relacionada com a probabilidade de formação de éxcitons singletos e tripletos, uma vez que, naturalmente, o limite da taxa de formação dos éxcitons singletos não supera 25% de todos os éxcitons recombinados^[4-6]. Entretanto estudos mostram que a presença de um metal na estrutura de materiais eletroluminescentes orgânicos, permite a ocorrência de emissões tripleto como principal fonte de radiação ao invés de apenas emissões singleto^[4,6]. A presença de metais na estrutura destes materiais, também chamados de compostos organometálicos, permite que o acoplamento spin-órbita e a interação hiperfina promovam o mecanismo fundamental de alteração do estado de spin nestes sistemas, tendo portanto, um importante papel nas conversões singleto-tripletos^[24].

3.3 - Compostos organometálicos

Compostos organometálicos contendo em seu núcleo um metal pesado, tal como irídio, platina, (outros metais) são frequentemente utilizados na eletroluminescência devido suas emissões tripleto^[6-16]. Devido ao forte acoplamento spin-órbita aumenta-se o cruzamento intersistemas (CI) o que permite que ambos os éxcitons singleto e tripleto sejam utilizados na geração

da eletroluminescência^[7,8]. Complexos organometálicos com alta eficiência eletroluminescente têm sido reportados com emissões fosforescentes no verde, azul e vermelho utilizando os complexos *fac tris(2-fenilpiridina) irídio* (Ir(ppy)_3), *irídio bis(4,6-difluorfenil)-piridinato-N,C2) picolinato* (Flrpic) e *bis(2-(2-benzo(4,5-a)tienil) piridinato-N,C30)irídio (acetilacetonato)* ($\text{Btp}_2\text{Ir(acac)}$), respectivamente^[10].

A Figura 2 ilustra a estrutura destes compostos, note que o metal apresenta uma coordenação octaédrica e se encontra rodeado por ligantes aromáticos.

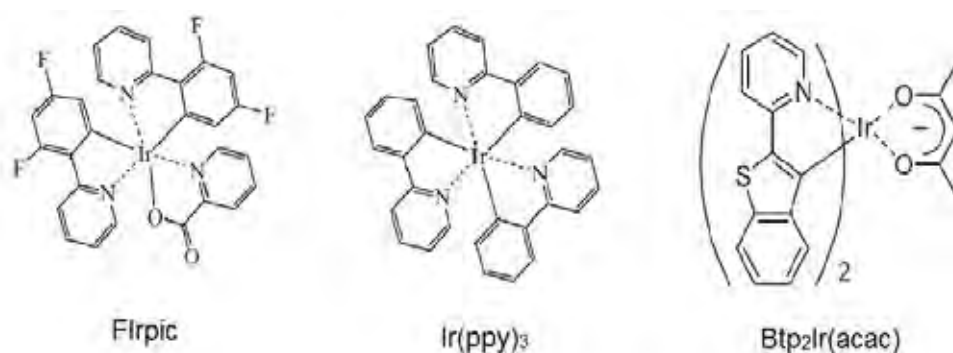


Figura 2 - Estruturas de complexos organometálicos comumente empregados em OLEDs fosforescentes^[6,10].

Na fotoluminescência, os centros metálicos podem induzir transições (relacionados aos ligantes) $\pi-\pi^*$, ou transferência de carga metal-ligante. A transferência de carga metal-ligante (TCML) pode ser compreendida como migração de um elétron de um orbital centrado sobre o metal para um orbital centrado sobre os ligantes. Por exemplo, a cor vermelha do tri(bipiridil)ferro(II), um complexo usado em análise colorimétrica de Fe(II) , é decorrente da transição de um elétron do orbital d do centro metálico para um orbital π^* do ligante. Essas transferências são frequentemente observadas em complexos aromáticos com ligantes que possuem orbitais π^* semipreenchidos^[30].

Os processos que envolvem a absorção de luz no UV-Visível e a posterior TCML podem auxiliar a compreensão do mecanismo que envolve a degradação de compostos organometálicos^[31]. A Figura 3 apresenta os espectros de absorção de dois compostos organometálicos, Ir(ppy)_3 e Flrpic

(analisados neste trabalho). Na Figura 3.a observa-se no espectro uma banda de absorção no intervalo de 250 a 320 nm devido a transições $\pi-\pi^*$ e uma banda menos intensa de 330 a 500 nm, correspondente a transições singlete de transferências de carga metal-ligante (TCML¹). Observa-se na Figura 3.b um comportamento semelhante para o composto Flrpic.

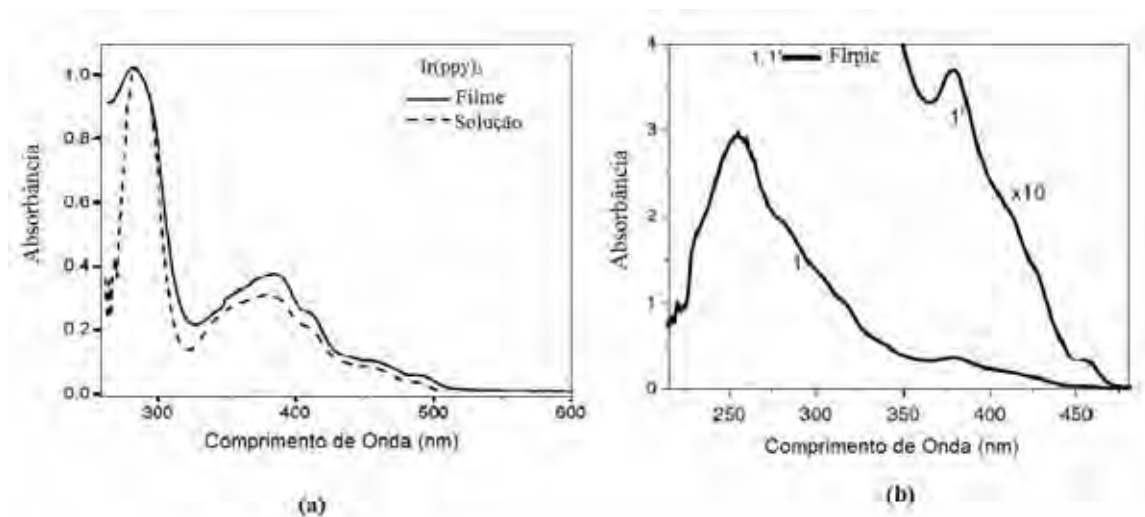


Figura 3 - (a) Espectro de absorção do Ir(ppy)_3 , adaptado de^[32] (b) Espectro de absorção de Flrpic, a curva 1' é ampliada em 10 vezes. Adaptado de^[16].

A Figura 4 apresenta os espectros de emissão dos compostos organometálicos Ir(ppy)_3 e Flrpic. Na Figura 4.a observa-se a emissão do Ir(ppy)_3 no verde, com o máximo em 515 nm, atribuída ao decaimento radioativo do estado tripleto da transferência de carga metal-ligante (TCML³) para o estado fundamental TCML¹, excitado pela foto-excitação^[32-34]. Os picos em 515, 555 e 600 são igualmente espaçados em energia (170 meV) e são atribuídos a transições vibracionais 0-0, 0-1 e 0-2, respectivamente.

A Figura 4.b apresenta o espectro de emissão do complexo metálico Flrpic, com pico máximo de emissão em 470 nm (fosforescência no azul)^[9]. Este complexo exibe rendimento de emissão de cerca de 60% em solução e de quase 100% em filme^[7], o que o torna um material de grande interesse para a confecção de dispositivos emissores de luz de alta eficiência. Além de ser um bom emissor, o Flrpic tem sido também utilizado como bloqueador de buracos

e transportador de elétrons, além de sensibilizador fosforescente para compostos emissores no laranja como o Cu(I)^[12,13].

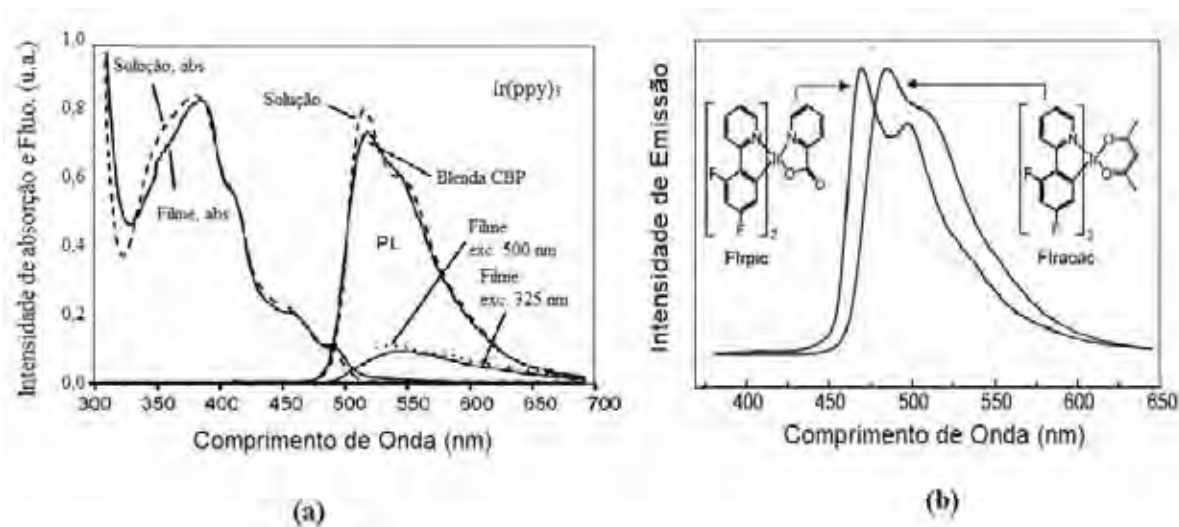


Figura 4 - (a) Espectro de emissão do Ir(ppy)_3 em solução (linha tracejada) e em mistura de 7% em peso $\text{Ir(ppy)}_3\text{:CBP}$ (linha contínua). Adaptado de^[32] (b) Espectro de emissão do Flrpic em CH_2Cl_2 com excitação de 300 nm. Adaptado de^[8].

Outro aspecto a ser discutido acerca destes materiais é o fato de que eles podem sofrer degradação quando iluminados. O entendimento e a redução do fenômeno de degradação é um pré requisito para a aplicação bem sucedida destes materiais, por exemplo, em células solares orgânicas as quais necessitam de longos períodos de operação e portanto sua degradação deve ser reduzida^[17].

3.4 - Degradação de compostos organometálicos

O conhecimento do mecanismo de degradação de complexos organometálicos é de vital importância, uma vez que o curto tempo de vida de dispositivos utilizando estes materiais como emissores é a maior limitação para uma ampla aplicação desta tecnologia^[19,35-37].

Neste sentido é essencial o entendimento das reações químicas envolvidas nos processos de degradação destes compostos. Uma reação importante é a dissociação de emissores fosforescentes baseados em Ir, por

exemplo, Flrpic e Ir(ppy)_3 . Nestes sistemas, formas de dissociação reversíveis e irreversíveis são propostas^[18,19]. A Figura 5 apresenta as diferentes formas de dissociação.

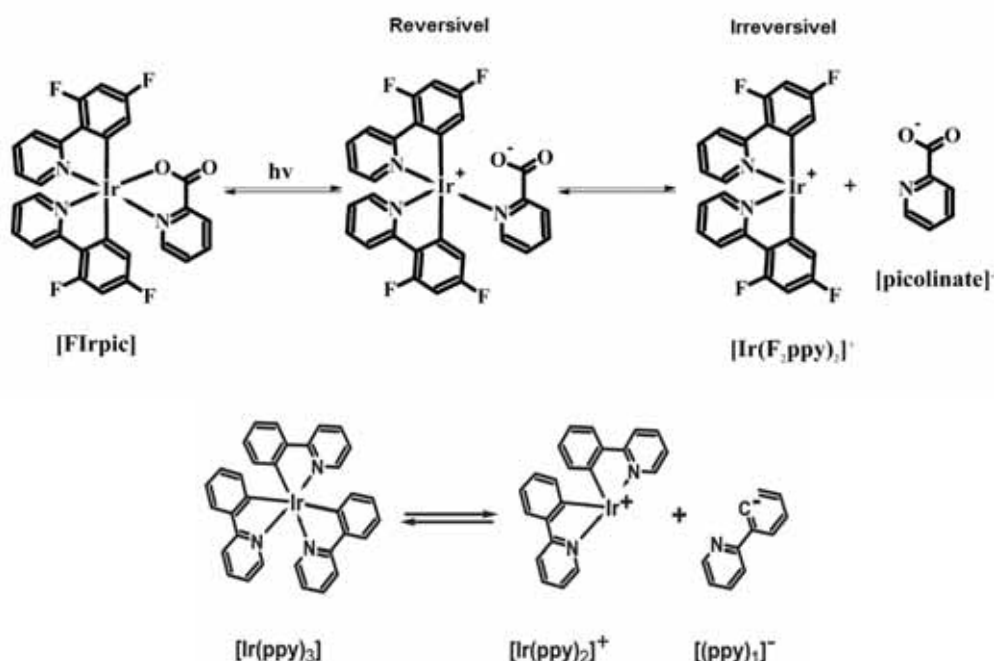


Figura 5 - Formas de dissociação do (a) Flrpic ^[19] e (b) Ir(ppy)_3 ^[18] após a foto-excitação

Observa-se na Figura 5 que na molécula Flrpic o principal mecanismo de degradação é a dissociação reversível entre o átomo central de Irídio e um de seus ligantes após a excitação da molécula emissora^[19]. O emissor dissociado pode reagir ainda com um material apropriado, bloqueador de buracos, e a dissociação reversível é então alterada para uma dissociação irreversível, formando complexos de carga ou produtos da reação química do emissor dissociado com o material bloqueador de buraco^[18,19]. No complexo organometálico Flrpic a dissociação química ocorrerá pela clivagem do ligante picolinato. A formação do íon picolinato sugere que a ligação com o átomo central de Irídio é mais fraca do que a ligação entre o átomo metálico e o ligante difluorfenilpiridina^[38].

Dentro do contexto deste estudo, o complexo de carga formado em decorrência da dissociação irreversível pode ser sensível a campos magnéticos aplicados, através da interação com o elétron desemparelhado formado.

3.5 - Efeitos de campo magnético em semicondutores orgânicos

Materiais semicondutores orgânicos podem exibir propriedades físicas e químicas intrínsecas dependentes do campo magnético aplicado^[20]. De fato, a aplicação de campos menores que 500 mT pode mudar substancialmente diversas propriedades de compostos orgânicos como a eletroluminescência, fotocorrente, fotoluminescência e corrente de injeção^[20,21]. Estas alterações induzidas por campos magnéticos externos ocorrem com maior probabilidade em estados excitados e são conhecidas por efeitos de campo magnético (ECM)^[20,21].

O mecanismo fundamental de ECMs tem sido amplamente estudado pelos seus potenciais impactos de aplicação tecnológica, como o desenvolvimento de novos dispositivos orgânicos, por exemplo, para conversão de energia, comunicação ótica, entre outros. De fato, sabe-se que ECMs configuram uma ferramenta experimental poderosa para revelar e elucidar processos excitados em dispositivos eletrônicos orgânicos, ópticos e óptico-eletrônicos^[20,21]. Em especial, estudos experimentais e teóricos têm mostrado que o transporte de carga é sensível à aplicação de campos magnéticos externos, principalmente devido à multiplicidade do spin eletrônico e à interação spin-spin^[20,21].

Por apresentarem diferentes contribuições nas interações, dissociações e reações de cargas no estado excitado, os estados singletos e tripletos podem influenciar diversas propriedades na presença de campo magnético^[20,21]. A presença do campo magnético pode alterar a razão singleto/tripletos através de dois principais mecanismos: i) dependência do emparelhamento e-h com o spin através da formação de estados excitados e ii) a inter-conversão entre estados excitados singletos e tripletos^[7,9]. No primeiro mecanismo, o campo magnético pode mudar as orientações coerentes de spin do elétron e buraco, afetando diretamente a configuração de emparelhamento de spin do e-h. O segundo mecanismo refere-se à perturbação da correlação de spin entre e-h, podendo levar à conversão mútua entre os estados excitados singletos e tripletos, redistribuindo a população destes estados^[7,9].

ECMs podem ser considerados quando o campo magnético externo é equivalente à interação magnética intrínseca. Em princípio, a razão singleto-triplete pode depender de duas contribuições: a partir da formação de spin do estado excitado; e a partir do *cruzamento* intersistema (CI) sensível ao campo. Isto leva à formação de CI baseados em ECMs nos materiais semicondutores orgânicos^[20].

Como notado, as propriedades de spin formam um interessante mecanismo de ajuste na eficiência interna dos semicondutores orgânicos. Assim técnicas que envolvam processos de spin são interessantes formas para o auxílio da compreensão destes fenômenos, dentre elas pode-se citar a ressonância paramagnética eletrônica.

3.6 - Ressonância Paramagnética Eletrônica

A Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) é uma técnica baseada na absorção da radiação eletromagnética, usualmente na região de frequência de microondas, por uma amostra paramagnética localizada em meio a um campo magnético externo. A aplicação de um campo magnético externo promove o desdobramento dos níveis paramagnéticos com diferentes estados de spin (efeito Zeeman). Mantendo-se a frequência de micro-ondas fixa e variando-se o campo magnético, a absorção da micro-ondas ocorrerá apenas quando a energia da radiação ($h\nu$) coincidir com a diferença de energia entre os estados de spin causados pela aplicação do campo magnético. A este fenômeno se dá o nome de ressonância paramagnética eletrônica^[39]. Detalhes acerca desta técnica serão discutidos na seção de metodologia, no momento, é fundamental a abordagem de algumas propriedades magnéticas da matéria, relacionadas com interações microscópicas desta com o campo magnético.

Em decorrência do movimento angular do elétron é observada uma identidade denominada momento magnético do elétron $\vec{\mu}_e$. Este momento magnético se encontra estritamente associado ao o momento angular orbital ($\vec{l}$) e o momento angular de spin ($\vec{s}$), sendo o primeiro relacionado ao movimento do elétron ao redor do núcleo e o segundo relacionado ao momento

angular intrínseco do elétron. O momento magnético é calculado a partir do acoplamento destes dois componentes, como mostrado na Equação 1.

$$\vec{\mu}_e = (\vec{L} + g\vec{S})\mu_B \quad (1)$$

onde g é o fator de desdobramento espectroscópico do elétron e μ_B é uma constante, denominada magnéton de Bohr, dada por $(|e|\hbar/2m_e)$, onde $\hbar$ é a constante de Planck dividida por 2π , m_e a massa do elétron e $|e|$ o módulo da carga eletrônica.

Considerando um conjunto de elétrons em diferentes átomos, o modelo mais comum que relaciona todas as interações dos momentos angulares (orbital e spin) é o acoplamento de Russell-Saunders^[40]. Este modelo se baseia no momento angular orbital total $\vec{L}$, definido como a soma de todos os momentos angulares orbitais do material $(\vec{L}_1, \vec{L}_2, \vec{L}_3, \dots, \vec{L}_n)$. Analogamente, o momento angular de spin total $\vec{S}$ é a soma de todos os momentos angulares de spins eletrônicos $(\vec{s}_1, \vec{s}_2, \vec{s}_3, \dots, \vec{s}_n)$. Portanto, o momento magnético $\vec{\mu}$ de um conjunto de elétrons em diferentes átomos é obtido através da associação entre os vetores $\vec{L}$ e $\vec{S}$ (Equação 2):

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S \quad (2)$$

onde $\vec{\mu}_L$ representa o momento magnético orbital e $\vec{\mu}_S$ representa o momento magnético de spin.

O momento magnético orbital é associado com o momento angular orbital total de acordo com a Equação 3 e de forma análoga, o momento magnético de spin é associado com o momento angular de spin total de acordo com a Equação 4. O sinal negativo indica que os valores se encontram em direções opostas entre si.

$$\vec{\mu}_L = -\mu_B \vec{L} \quad (3)$$

$$\vec{\mu}_S = -g\mu_B \vec{S} \quad (4)$$

Da mesma forma que o momento magnético está relacionado à $\vec{\mu}_L$ e $\vec{\mu}_S$, os vetores $\vec{L}$ e $\vec{S}$ formam um vetor momento angular total $\vec{J}$ (Equação 5):

$$\vec{J} = \vec{S} + \vec{L} \quad (5)$$

O acoplamento spin-órbita entre $\vec{L}$ e $\vec{S}$ resulta em uma energia de acoplamento dada pela Equação 6:

$$H_{LS} = \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} \quad (6)$$

onde λ é a constante de acoplamento spin-órbita e H_{LS} é o Hamiltoniano do acoplamento spin-órbita.

A presença de um campo magnético $\vec{H}$ aplicado resulta em uma energia E de acoplamento entre o momento magnético eletrônico com o campo magnético aplicado e causa a separação entre os níveis de energia dos spins eletrônicos^[39], mostrado na Equação 7. Esta energia E também é obtida através do produto escalar entre o momento magnético eletrônico $\vec{\mu}$ e o campo magnético aplicado $\vec{H}$ (Equação 8), que será dependente da orientação entre eles.

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} \quad (7)$$

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -(\vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S) \cdot \vec{H} = -\mu_B (\vec{L} + g\vec{S}) \cdot \vec{H} \quad (8)$$

Como sistemas moleculares frequentemente apresentam baixa simetria, a contribuição do momento angular orbital na energia é desprezível (em média zero) e o momento magnético angular, na ausência do acoplamento spin-órbita, deve-se principalmente ao momento angular de spin, como descrito na Equação 9.

$$E = g\mu_B \vec{S} \cdot \vec{H} \quad (9)$$

A presença de um campo magnético em sistemas contendo apenas 1 elétron desemparelhado (sistemas com fraca interação spin-spin), provoca o desdobramento dos níveis de energia do spin em questão em dois estados α (spin up) e β (spin down), dado por $m_s = \pm \frac{1}{2}$, sendo m_s é a projeção de spin. Este desdobramento é ilustrado na Figura 6.a.

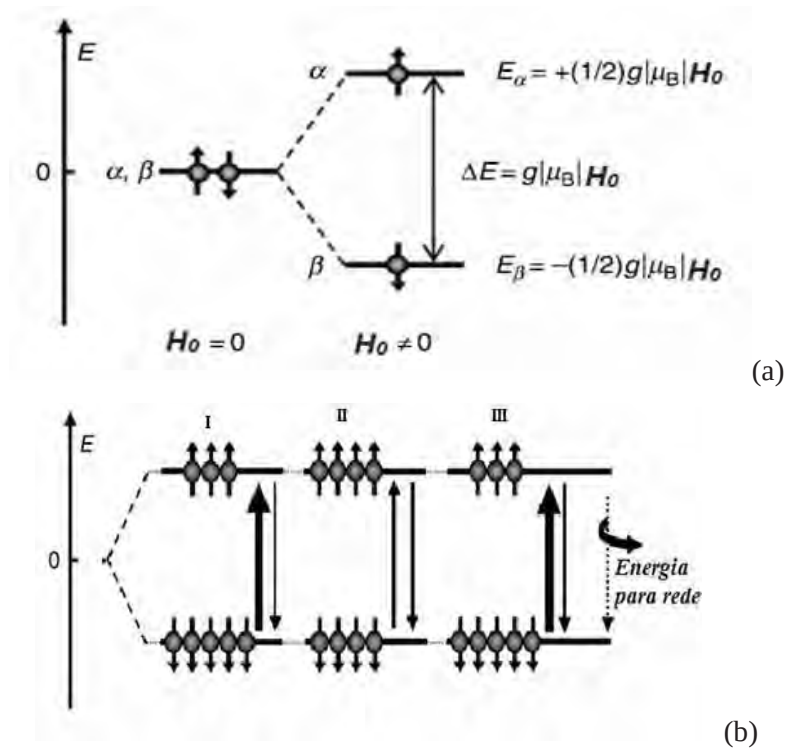


Figura 6 - (a) Desdobramento do nível de energia de um spin eletrônico devido a aplicação de um campo magnético externo H_0 . (b) distribuição dos spins eletrônicos entre os níveis (I) no equilíbrio térmico, (II) após excitação pela microonda e (III) após a relaxação de spins por interações spin-rede^[39].

Sendo assim a energia assumirá dois valores distintos, como mostrado na Equação 10 e ilustrado na Figura 6.a.

$$E_{\pm} = \pm \left(\frac{1}{2}\right)g\mu_B H \quad (10)$$

A diferença entre estes níveis de energia é dada pela Equação 11:

$$\Delta E = g\mu_B H_0 \quad (11)$$

A razão entre o número de spins *up* (N_+) e *down* (N_-) depende da temperatura (T), seguindo a distribuição de Boltzmann, descrita na Equação 12, onde k_B é a constante de Boltzmann.

$$\frac{N_+}{N_-} = e^{\frac{\Delta E}{k_B T}} \quad (12)$$

No equilíbrio térmico, a distribuição dos spins é estabelecida de forma que um pequeno excesso de população de spins se encontra no nível de menor energia^[39] (Figura 6.b.I). Na ausência do campo magnético a ocupação destes dois níveis é tal que os dois estados se encontram igualmente ocupados.

Dado que N_+ e N_- representam as populações nos estados $m_s = +\frac{1}{2}$ e $m_s = -\frac{1}{2}$ respectivamente, esta razão é perturbada quando se aplica um campo magnético oscilante H_1 (proveniente da micro-ondas), responsável pela ressonância e alteração das populações entre os níveis de energia (Figura 6.b.II). Durante a aplicação de micro-ondas processos de relaxação (spin-spin/spin-rede) tendem a restabelecer a condição de equilíbrio térmico do sistema (Figura 6.b.III)

Nos experimentos de RPE, a transição eletrônica entre os níveis de energia é obtida com a aplicação deste campo magnético externo oscilante $\vec{H}_1$ de frequência ν perpendicular ao campo $\vec{H}_0$. A absorção será permitida na condição de ressonância entre eles seguindo a Equação 13:

$$\Delta E = h\nu = g\mu_B H_0 \quad (13)$$

Medidas usuais de RPE são complexas pois envolvem amostras com vários spins, em geral da ordem de 10^{10} ou maior. Estes spins não são livres,

pois há interação entre eles e o ambiente, além de eles se encontrarem confinados em um átomo ou molécula.

3.6.1- Interações hiperfinas

Assim como descrito para o elétron, o núcleo também possui um momento angular intrínseco de spin, o spin nuclear, representado por $\vec{I}$, e por um momento magnético nuclear, $\vec{\mu}_N$ análogo ao momento magnético do elétron^[39]. A Equação 14 descreve o momento magnético nuclear, onde g_N e μ_{BN} são respectivamente o fator g do núcleo e o magnéton de Bohr nuclear.

$$\vec{\mu}_N = g_N \mu_{BN} \vec{I} \quad (14)$$

A energia do spin nuclear, assim como no caso do spin do elétron, é influenciada pelo campo magnético aplicado. Este efeito é chamado de Efeito Zeeman Nuclear (Equação 15).

$$E = -g_N \mu_{BN} \vec{I} \cdot \vec{H} \quad (15)$$

A estrutura hiperfina esta associada ao acoplamento entre spin eletrônico e o spin nuclear. Como as transições do spin nuclear $\vec{I}$ são dadas por $(2I+1)$ transições permitidas, as interações hiperfinas resultam em novos desdobramentos dos níveis energéticos, compatíveis com este numero de transições.

A Figura 7 ilustra a interação hiperfina para um sistema com $S = \frac{1}{2}$ e $I = \frac{1}{2}$. Note que são permitidas apenas transições que satisfazem as regras de seleção $\Delta S = \pm 1$ e $\Delta I = 0$ (linhas sólidas). O desdobramento causado pela interação com o núcleo causa um novo desdobramento de energia. A energia das transições permitidas entre os níveis é denominada constante de acoplamento hiperfino (A).

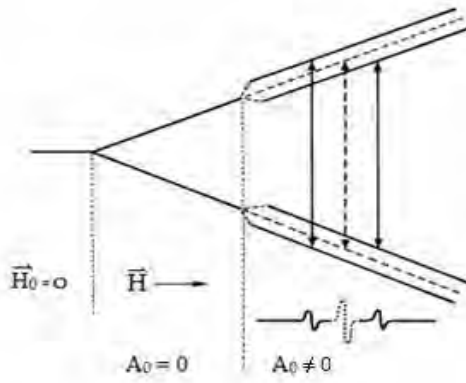


Figura 7 - Esquema da estrutura hiperfina de interação entre um elétron desemparelhado com o spin nuclear, em função do campo magnético para um sistema com $S = 1/2$ e $I = 1/2$. Logo abaixo um espectro típico de RPE em um campo magnético $\vec{H}$ e sua interação hiperfina com constante de acoplamento hiperfino (A_0). A transição da linha tracejada seria observada se $A_0=0$ (ausência de interação hiperfinas)^[41].

No espectro típico de RPE, mostrado na Figura 7, o espectro tracejado revela o fator g efetivo deste fenômeno. O Hamiltoniano de spin do sistema, considerando a interação Zeeman nuclear com o campo magnético externo e a contribuição do campo hiperfino experimentado pelo spin do elétron, é dado pela Equação 16. O primeiro termo se refere à interação Zeeman eletrônica, o segundo termo à interação hiperfina e o último à interação Zeeman nuclear.

$$H_{SI} = g\mu_B \vec{S}\vec{H} + A\vec{S}\vec{I} - g_N\mu_{BN} \vec{I}\vec{H} \quad (16)$$

Através da Equação 16, pode-se descrever as energias permitidas através da Equação 17, onde m_s e m_I são os números quânticos de spin do elétron e do núcleo, respectivamente e A é a constante de acoplamento hiperfino.

$$E = g\mu_B m_s H + A m_s m_I - g_N \mu_{BN} m_I H \quad (17)$$

3.6.2 - Anisotropia do Fator g

Como discutido anteriormente, em sistemas moleculares com baixa simetria, na ausência do acoplamento spin-órbita, o momento magnético deve-se principalmente ao momento angular de spin. O efeito do acoplamento spin-órbita é frequentemente associado à um fator de correção que carrega informações à cerca da contribuição orbital do momento magnético. Tal correlação resulta em um desvio do fator g do elétron livre ($g=2,002319$)^[39]. Como consequência, o valor da intensidade do campo magnético onde ocorre a ressonância do elétron livre é modificado.

Sendo este desvio do fator g dependente do acoplamento spin-órbita, em complexos metálicos seu valor será maior conforme o elétron se encontra nas proximidades de um átomo metálico. Para radicais livres orgânicos, contendo apenas átomos leves, a interação spin-órbita é pequena e o desvio do fator g também será pequeno (<1%)^[39]. Entretanto, mesmo estes pequenos desvios podem fornecer informações estruturais importantes, bem como informações do ambiente radicalar. Neste caso o fator g é um parâmetro que caracteriza um sistema molecular, e sua medida também é uma importante ferramenta analítica.

A interação spin-órbita é anisotrópica, por estar relacionada com o movimento orbital, o que significa que a contribuição do caráter orbital no momento angular é diferente para diferentes direções no eixo da molécula. Assim o valor do fator g dependerá da direção do campo magnético com relação aos eixos moleculares^[39]. Como um exemplo, na Figura 8 são mostrados os diferentes valores de g para o radical do nitróxido 2,2,6,6-tetrametil pirrolidina-N-oxil. O fator g é 2,009 se medido com o campo magnético na direção da ligação N-O, 2,0027 se medido ao plano perpendicular formado entre N-O e N-C e 2,006 na direção perpendicular a estas duas últimas^[39].

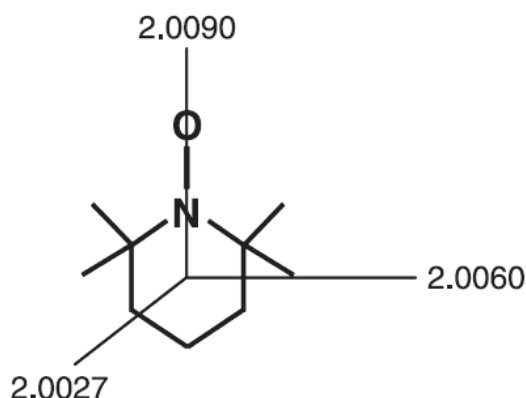


Figura 8 - Estrutura química do nitróxido 2,2,6,6 tetrametil pirrolidina-N-oxil. São mostrados os valores do fator g medidos com o campo magnético nas direções mostradas na figura. Se o mesmo radical livre é colocado em solução, em média o valor $g_{iso} = (2,009 + 2,0027 + 2,006) / 3 = 2,0059$ será obtido^[39].

A anisotropia do fator g pode ser medida recorrendo-se ao espectro de RPE de um único cristal, onde as moléculas estão com a orientação fixa, por meio da rotação do cristal no campo magnético do espectrômetro. Em meios líquidos, devido ao rápido movimento molecular, o fator g anisotrópico medido é a média dos fatores g isotrópicos. Da mesma forma, o espectro de RPE de uma amostra em pó (uma distribuição de microcristais aleatoriamente orientados no espaço) é uma sobreposição das linhas de RPE de todos os micro-cristais, cada um correspondendo a uma orientação individual^[39]. Exemplos de espectros de pó de uma amostra ideal simples caracterizado por um fator g anisotrópico são mostrados na Figura 9.

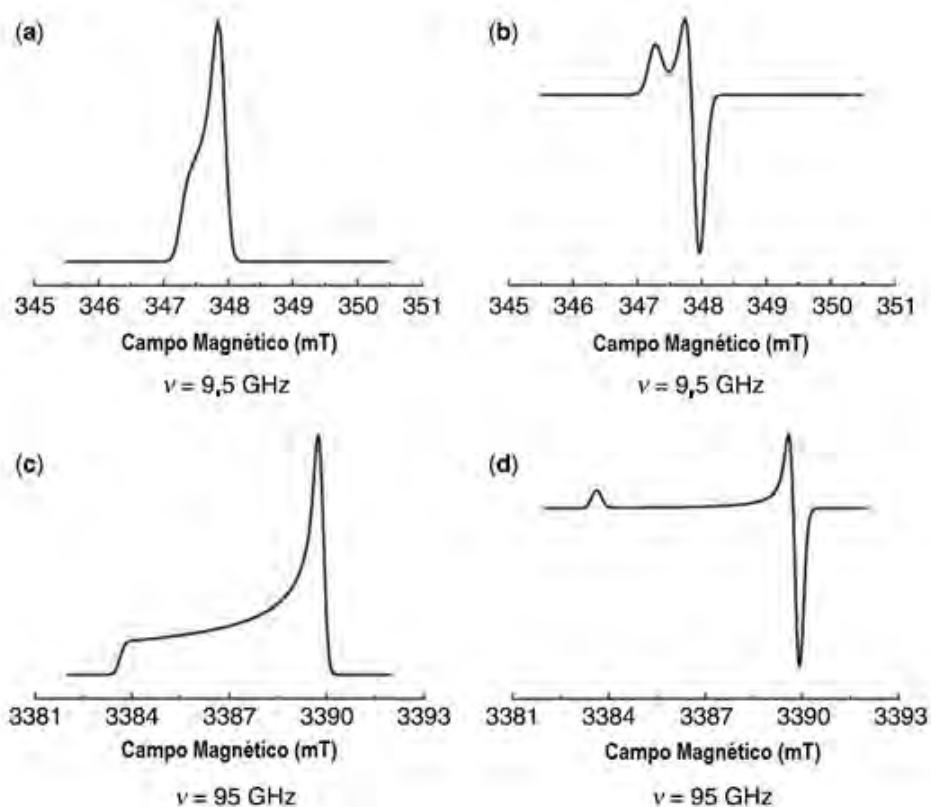


Figura 9 - Espectros de RPE de uma amostra de moléculas paramagnéticas orientadas aleatoriamente com $S = 1/2$ e caracterizada por uma anisotropia axial. Neste exemplo os valores ao longo dos três eixos ortogonais fixados na molécula são assumidos como $g_x = g_y = 2,0023$ e $g_z = 2,006$. (a,c) absorção de RPE, (b,d) primeira derivada da absorção com o respectivo campo magnético. (a,b) espectros referentes a frequência de micro-ondas $\nu = 9,5 \text{ GHz}$ (Banda-X), (c,d) espectros obtido com o mesmo parâmetro g referente a frequência de micro-ondas 10 vezes maior $\nu = 95 \text{ GHz}$ (Banda-W)^[39].

3.6.3 - Abundância do Ir para a forma do sinal.

Na natureza são encontrados dois isótopos do Irídio, o isótopo ^{191}Ir e ^{193}Ir ^{[39][42][43]}. Os dois isótopos possuem multiplicidades de spin $I = 3/2$ e cada isótopo possui uma abundância na natureza com 37,3% e 62,7% respectivamente^[43]. O espectro de RPE do Ir^{2+} em Mg_2SiO_4 , com substituição por Mg^{2+} , é composto por quatro linhas de hiperfinas com intensidades

aproximadamente iguais separadas de 42 G (4,2mT), o que sugere a interação entre o spin eletrônico S e o spin nuclear $I = \frac{3}{2}$ ^[42].

Na Figura 10 são apresentados as quatro linhas das hiperfinas do átomo de Ir^{2+} em Mg_2SiO_4 ^[42].

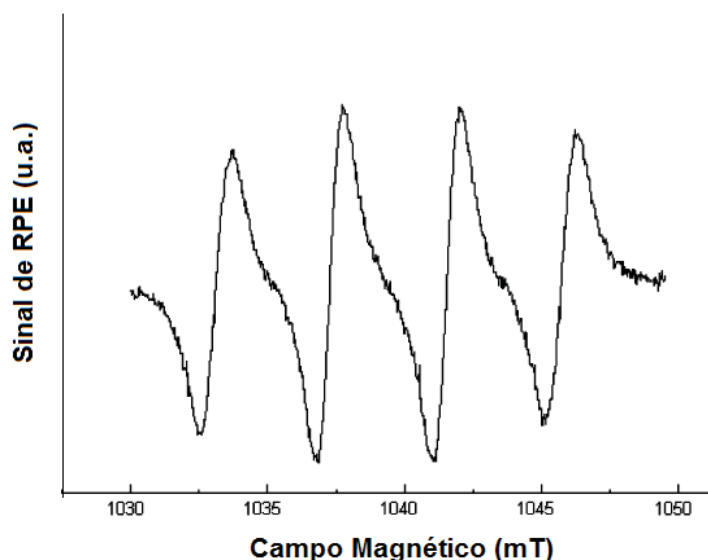


Figura 10 - Espectro de RPE do Ir^{2+} em Mg_2SiO_4 com espectrômetro de banda Q (34,620 GHz) ^[42].

No entanto, avaliando o espectro em detalhe, pode-se notar que as duas linhas exteriores são mais largas e de menor intensidade que as duas interiores. Estas características são atribuídas à presença dos diferentes isótopos de Ir nas amostras ^[42].

Os desvios relativos na intensidade do espectro são atribuídos à razão Q/A , onde Q é o momento de quadrupolo, referente a cada isótopo ^[44] e A é a constante de acoplamento hiperfino. A Figura 11 mostra este efeito.

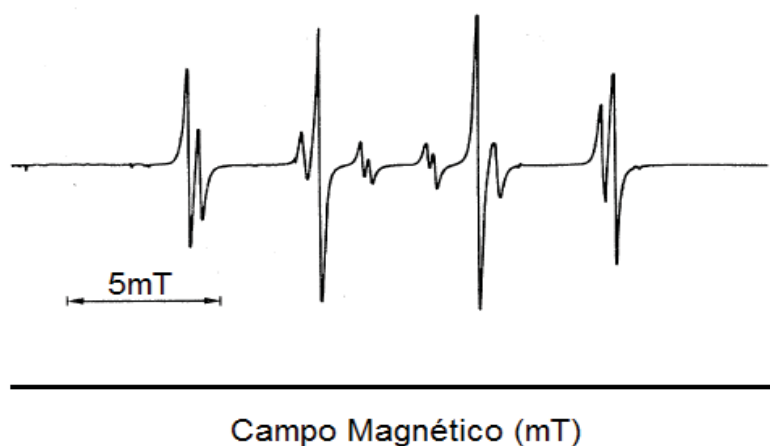


Figura 11 - Espectro de RPE do Ir^{2+} em um cristal de CaO em 93K em um espectrômetro de banda X (9,093GHz)^[44].

A Figura 11 apresenta o espectro do fator g perpendicular ($g_{\perp}$) exibindo uma característica próxima do esperado para um íon com $S = 1/2$ e $I = 3/2$, e o momento de quadrupolo (Q) diferente de zero. As linhas de menor intensidade são atribuídas também às transições $\Delta m = \pm 2$ ^[44].

3.7 - Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica

A espectroscopia RPE é um dos métodos físicos mais utilizados e produtivos em estudos estruturais e dinâmicos de sistemas orgânicos contendo radicais livres, radicais iônicos, moléculas em estados tripletos, complexos de metais de transição e outros centros paramagnéticos, o que torna a técnica de RPE de grande importância na investigação de materiais orgânicos condutores^[45].

Em um experimento de RPE estuda-se transições de dipolos magnéticos de origem eletrônica entre os níveis de energia de um sistema paramagnético induzido por um campo magnético oscilante. Nos espectrômetros de RPE, comumente é variada a intensidade do campo magnético, mantendo a frequência de micro-ondas fixa para alcançar a condição de ressonância (RPE

de onda contínua). Contudo há outra maneira de se alcançar esta ressonância, por exemplo, utilizando curtos pulsos de micro-ondas de alta potência e o campo magnético mantido constante. A resposta é obtida na ausência da radiação (RPE pulsado)^[39].

Como descrito na seção anterior, esta técnica explora as transições eletrônicas induzidas pela aplicação de um campo magnético externo oscilante $\vec{H}_1$, de frequência ν (com radiação de micro-ondas) durante a varredura da intensidade de campo magnético $\vec{H}_0$, sendo este perpendicular a $\vec{H}_1$. A ressonância é obtida quando o valor da intensidade do campo magnético é tal que a diferença de energia entre os níveis (proporcional a $\vec{H}_0$) seja comparável à energia $h\nu$ da radiação de modo que seja possível a transição entre os níveis^[41].

Os principais parâmetros experimentais como a posição do campo magnético ressonante onde ocorre a absorção (H_{res}), o número de picos, a largura de linha (ΔH_{pp}), a amplitude do sinal de pico a pico (Δy_{pp}) e a forma do sinal descrevem a estrutura da espécie responsável pelo espectro, suas interações com o ambiente químico, e a dinâmica do processo no qual estão envolvidos.

A Figura 12 exemplifica a forma de um espectro de RPE típico. Ao se aplicar diferentes intensidades do campo magnético faz-se o registro da absorção de micro-ondas, resultando na forma gaussiana apresentada. Como a medida é realizada com a modulação do campo magnético e o auxílio de um amplificador sensível à fase (lock-in), o sinal obtido corresponde a primeira derivada do sinal^[39].

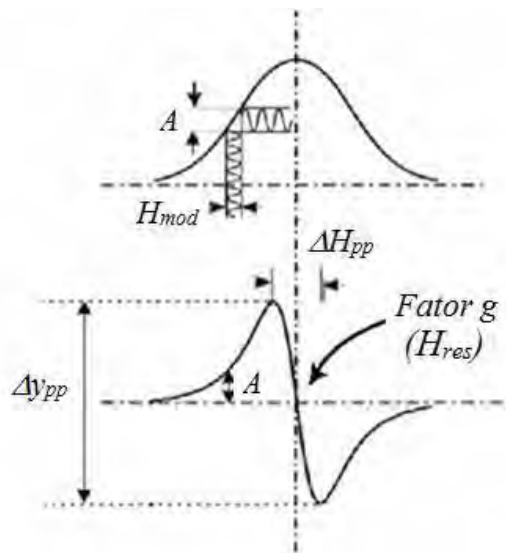


Figura 12 - Acima, absorção de micro-ondas de um espectro de RPE. Abaixo, um sinal típico de RPE obtido. Adaptado de^[39].

3.7.1- Parâmetros Experimentais Básicos

Um espectro de RPE reflete o ambiente microscópico do spin eletrônico através de sua interação com outros spins eletrônicos e spins nucleares. Visando observar as reais interações deste spin no espectro, a influência do processo de medida deverá ser pequena, em comparação com os parâmetros de interação do spin. Por exemplo, no caso uma amostra totalmente desconhecida, os parâmetros de medida devem ser otimizados para se obter um espectro correto sem nenhuma interferência de condições de medida como modulação e potência de microondas^[39].

Além disso, para se obter dados espectroscópicos de alta qualidade é essencial estar familiarizado com os parâmetros experimentais, e como eles podem influenciar as medidas. A amplitude do sinal de pico a pico (Δy_{pp}), por exemplo, é dependente de alguns fatores (ver Equação 18). Dentre eles pode-se citar a amplitude de modulação (H_{mod}) e potência de microondas (P), que serão brevemente descritos^[39].

$$\Delta y_{pp} \propto H_{mod} \times \sqrt{P} \quad (18)$$

I) Amplitude de Modulação

No caso da modulação é necessário acompanhar a resposta da amostra com o aumento da intensidade de modulação. Com o aumento da amplitude de modulação a amplitude do sinal cresce inicialmente de forma linear até atingir um máximo e em seguida começa a diminuir novamente. Para se obter uma medida confiável, normalmente é utilizada uma amplitude de modulação igual a largura de linha do sinal ΔH_{pp} ^[39] (para as medidas da forma de linha, fator g e energia de ativação foi utilizada a amplitude de modulação com valor entre 1/3 à 1/2 da largura de linha do sinal).

Por exemplo, utilizar amplitudes de modulação muito altas pode ocasionar a instabilidade da linha do sinal da amostra e a qualidade do espectro pode se deteriorar^[39].

II) Potência de Micro-ondas

Assim como a amplitude de modulação, a potência de microondas deve ser otimizada de acordo com a resposta da amostra. Na primeira etapa a potência de micro-ondas é ajustada de forma a se obter o máximo do sinal. Em seguida, verifica-se a existência de distorções na forma de linha e então são analisados os efeitos de saturação.

A aplicação de potências de micro-ondas excessivamente altas pode levar à saturação do sistema de transição de spin. Este efeito causa a diminuição da resolução e redução da amplitude do sinal. Pela saturação estar relacionada ao tempo de relaxação, ela pode nos fornecer informações valiosas sobre o ambiente local do spin do elétron^[39]. Uma avaliação sistemática da saturação do espectro de RPE é registrada como uma função da potência de micro-ondas. O sinal de RPE do espectrômetro usa uma região linear do diodo detector no qual é proporcional a raiz quadrada da potência de micro-ondas. Neste caso, o sinal do sistema de spin pode assumir a forma homogênea ou heterogênea^[46].

No caso da forma homogênea, o sinal cresce até um máximo e então começa a decair com o aumento da potência de micro-ondas. No caso da forma heterogênea, o sinal possui relação com a potência (baixos valores),

enquanto que no regime de saturação possui dependência com a raiz quadrada da potência. Um exemplo de saturação heterogênea é mostrada na Figura 13 com uma amostra de carvão^[39].

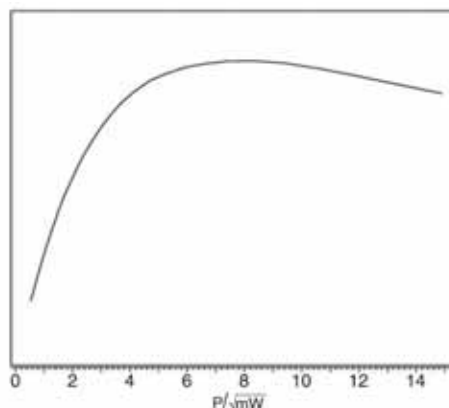


Figura 13 - Comportamento da saturação com caráter heterogêneo de uma amostra de carvão^[39].

4 - Materiais e Métodos

4.1- Materiais

As amostras utilizadas no presente trabalho foram gentilmente cedidas pelo Prof. Dr. Bin Hu da Universidade do Tennessee-E.U.A. Os materiais fornecidos foram: compostos organometálicos, matrizes poliméricas e uma molécula aceitadora de carga.

I) Compostos organometálicos:

bis-(3,5-difluór-2-(2-piridil)fenil-(2carboxipiridil) irídio III (**Flrpic**),
fac tris(2-fenilpiridina) irídio (**Ir(ppy)₃**)

II) Matrizes poliméricas

poliestireno (**PS**)
poli(9,9-dioctilfluoreno-2,7-dil) (**PFO**)
polimetilmetacrilato (**PMMA**)

III) Molécula aceitadora de cargas

1,2,4,5-tetracianobenzeno (**TCNB**)

As estruturas destes materiais são apresentadas na Figura 14.

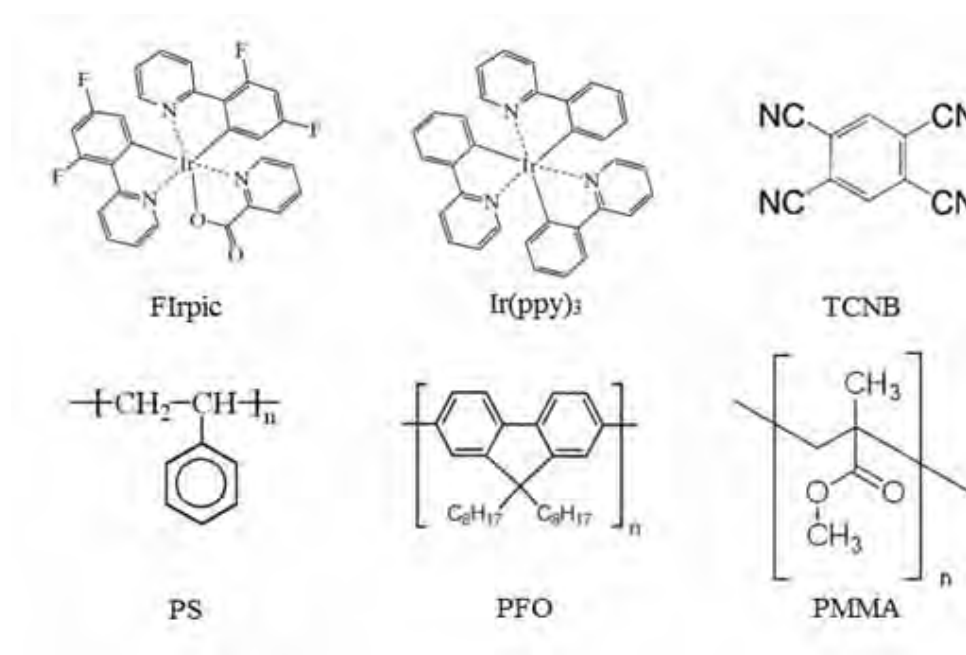


Figura 14 - Estrutura molecular dos compostos avaliados neste trabalho: i) Flrpic^[6], ii) Ir(ppy)₃^[6] iii) TCNB^[47], iv) PS^[48], v) PFO^[49] e vi) PMMA^[50].

Todas as amostras apresentadas na Figura 14 foram avaliadas em sua forma pura e em diferentes combinações, através de experimentos de Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica, Espectroscopia de Absorção UV-Vis e Espectroscopia de Fluorescência. Na Tabela 1 são apresentadas as composições das diferentes amostras estudadas.

Tabela 1 - Composição das amostras estudadas

Amostra	Composto organometálico	Composto Aceitador	Matriz polimérica
1	Flrpic (4,0 mg)	TCNB (4,0 mg)	PS (2,5 mg)
2	Flrpic (1,0 mg)	TCNB (1,0 mg)	-
3	Flrpic (2,0 mg)	-	PS (1,5 mg)
4	Flrpic (1,2 mg)	-	PMMA (10,0 mg)
5	Flrpic (2,0 mg)	-	PFO (1,5 mg)
6	Ir(ppy) ₃ (0,3 mg)	-	PS (2,5 mg)
7	Ir(ppy) ₃ (1,2 mg)	-	PMMA (10,0 mg)
8	Ir(ppy) ₃ (0,1 mg)	-	PFO (10,0 mg)

4.2 - Métodos

4.2.1- Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica

Para a realização das medidas de RPE, as amostras foram acondicionadas em tubos de quartzo apropriados (4,5 mm de diâmetro). As medidas de RPE foram realizadas utilizando-se um espectrômetro MiniScope MS300 da Magnettech de banda X. Este espectrômetro trabalha com campos magnéticos da ordem de 500 à 4500 G, com sua potência de micro-ondas variando de 100 μ W à 50 mW, e frequência operando de 9,3 à 9,55 GHz. A amplitude de modulação pode ser alterada de 50 mG à 7 G. A descrição de todos os parâmetros utilizados neste trabalho será apresentada na seção resultados, uma vez que análises preliminares foram necessárias.

As medidas de RPE foram realizadas sob temperatura controlada, através do sistema “Temperature Controller H02 – Magnettech” acoplado ao espectrômetro de RPE. Este sistema possui um controle de temperatura num intervalo de 103 à 473 K. As temperaturas utilizadas neste trabalho foram variadas entre 278 e 363 K.

Visando obter a posição do campo ressonante (H_{res}) das amostras com maior precisão (para posterior comparação), optou-se por se utilizar um marcador de manganês na aquisição do sinal de RPE. O manganês possui multiplicidade de spin $5/2^{[41]}$, sendo observadas seis transições de spin como evidenciado na Figura 15. Com o auxílio do marcador pode-se deduzir em qual a região é esperada as transições de spins das amostras estudadas neste trabalho. A Figura 15 ilustra a posição do espectro das amostras estudadas.

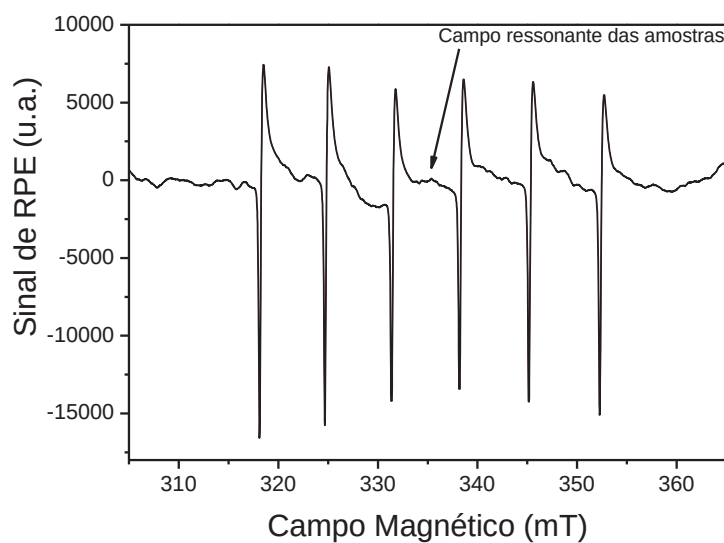


Figura 15 - Transições de spin do marcador de manganês

As medidas de RPE foram conduzidas sob diversas análises, apresentadas resumidamente abaixo:

- ✓ Otimização da modulação e potência
- ✓ Estudos da dependência do sinal em função do tempo de iluminação e sua interrupção.
- ✓ Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) dos compostos Flrpic e Ir(ppy)₃ puros e em diferentes matrizes.
- ✓ Forma de linha do sinal
- ✓ Fator g
- ✓ Energia de ativação
- ✓ Processo de relaxação
- ✓ Simulação do espectro de RPE

4.2.2 - Fotoexcitação

A fim de promover a foto-excitação das amostras, um sistema de iluminação foi acoplado ao aparelho de RPE. Para tanto foi utilizado um LED UV (Farnell) com emissão em 370 nm e potência de 1 mW conectado a um gerador de função U8002A (Agilent). Uma tensão de 3 V foi aplicada, obtendo-se uma corrente de 0,05 A. Todo este sistema descrito foi ajustado às

dimensões da entrada no aparelho de RPE (destinado originalmente ao marcador).

4.2.3 - Absorção UV-Vis e Fluorescência

As medidas de absorção foram realizadas utilizando um espectrofotômetro UVmini-1240 da SHIMADZU com intervalo de 190 à 1200 nm. Através do estudo das propriedades ópticas procurou-se caracterizar as espécies foto-excitadas, assim como o ente responsável por absorver a foto-excitação do LED em 370nm. Os diferentes materiais deste trabalho foram diluídos em diclorometano (CH_2Cl_2) em um becker sob agitação magnética. As soluções foram inseridas em uma cubeta de quartzo e suas linhas bases foram coletadas utilizando somente o solvente.

O mesmo procedimento de obtenção de linha base foi realizado para as análises de fotoluminescência. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro de fluorescência Cary Eclipse da Varian. O comprimento de onda de excitação usado nestas análises foi o mesmo da excitação das amostras nas medidas de RPE (370 nm).

5 - Resultados

5.1 - Caracterização óptica dos materiais

Estudos preliminares sugeriam uma dependência do espectro de RPE da Amostra 1 com a foto-excitação (Figura 1). Neste sentido, visando obter uma maior compreensão das propriedades óticas destes materiais, assim como os demais estudados neste trabalho, considerou-se de vital importância uma análise preliminar das características ópticas dos compostos. Assim para melhor compreender o efeito da foto-excitação como também avaliar a presença de espécies excitadas intermoleculares, um estudo de fotoluminescência e absorção óptica dos materiais foi realizado.

A Figura 16 apresenta os espectros de emissão referentes à Amostra 1 (Flrpic+TCNB+PS), ao Flrpic puro, ao Ir(ppy)₃ puro e ao TCNB puro, todos dissolvidos em solução de diclorometano (CH₂Cl₂). A excitação de todos os compostos foi realizada em 370 nm (mesmo comprimento de onda utilizado para a obtenção do sinal de RPE).

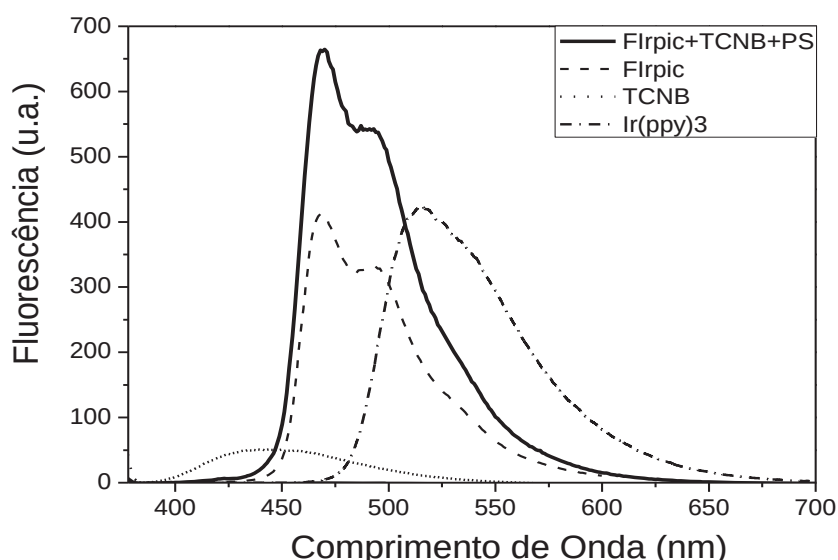


Figura 16 - Espectro de fotoluminescência da amostra 1 (Flrpic+TCNB+PS), dos compostos Flrpic e Ir(ppy)₃, da molécula TCNB, todos excitados em 370nm.

Como se pode notar o espectro de emissão da Amostra 1 é bastante similar ao do composto Flrpic puro, com pico máximo de emissão em 471 nm, o que sugere que as espécies excitadas, geradas a partir da iluminação, devem-se à transições eletrônicas ocorridas no Flrpic. Nota-se que para esta excitação o composto Ir(ppy)₃ possui o pico máximo de emissão em 516 nm.

Em adição, na caracterização da Amostra 1 se tivesse sido observada a presença de banda de emissão em maiores comprimentos de onda poderia ser associada à formação de complexos de transferência de carga^[51]. Entretanto, tal fato não invalida a hipótese de formação destas espécies, uma vez que o espectro foi obtido em solução, o que poderia facilitar a dissociação destes complexos. Medidas desta amostra na forma de filmes também foram realizadas na temperatura ambiente, porém não foi possível a observação do sinal, para esta análise seria necessário realizar as medidas em temperaturas criogênicas, pois poucos materiais em filme apresentam fotoluminescência na temperatura ambiente.

As emissões das matrizes poliméricas utilizadas neste trabalho não foram inseridas na Figura 16 pois estas matrizes não apresentam absorção apreciável no UV-Visível, sendo de fato transparentes no visível e não apresentam fotoluminescência na excitação utilizada.

A Figura 17 mostra o espectro de absorção da Amostra 1 e dos compostos puros dissolvidos em diclorometano. Medidas de absorção ótica dos compostos organometálicos e da molécula TCNB, foram realizadas a fim de identificar qual dos compostos seria o responsável por absorver a excitação da fonte de LED.

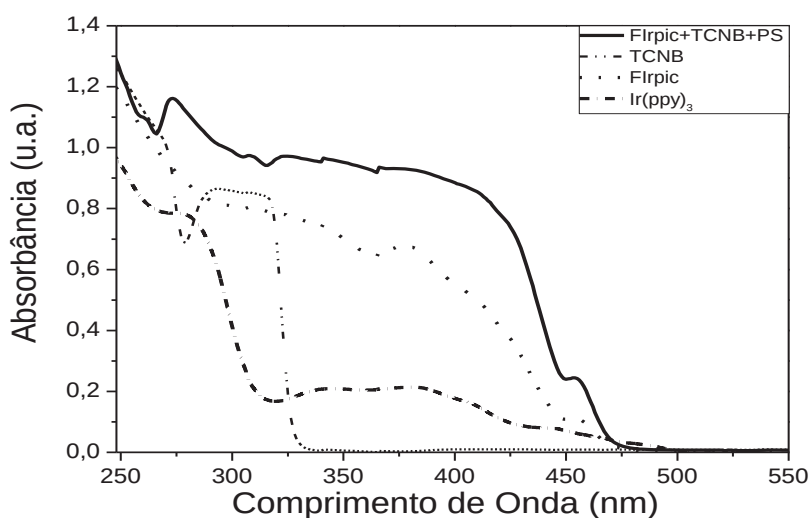


Figura 17 - Espectro de absorção da Amostra 1 (Flrpic+TCNB+PS), dos compostos Flrpic e Ir(ppy)₃ puros e da molécula TCNB.

Observa-se na Figura 17, que abaixo de 248 nm ocorre a interferência da absorção do solvente. É importante notar que analisando o espectro da Amostra 1, na faixa de emissão do LED (370 nm), pode-se considerar que o composto Flrpic é o principal responsável pela absorção, enquanto que a molécula de TCNB não apresenta absorção apreciável nesta faixa de energia. Nota-se também que o composto Ir(ppy)₃ apresenta absorção apreciável neste comprimento de onda. Tais resultados reforçam a hipótese de que as espécies fotogeradas, responsáveis pelo sinal de RPE, são formadas no composto Flrpic e Ir(ppy)₃ e provavelmente estabilizadas pela presença dos demais compostos.

5.2 - Medidas de Ressonância Paramagnética Eletrônica em sistemas contendo Flrpic

As análises de RPE foram inicialmente realizadas na Amostra 1 (Flrpic+TCNB+PS). Resultados preliminares desta amostra apresentaram um sinal de RPE com fácil detecção após a iluminação, contudo para uma melhor avaliação do espectro, optou-se por se realizar um estudo dos parâmetros de medida utilizando este sistema.

5.2.1 - Avaliação dos parâmetros de medida (modulação e potência)

Inicialmente a presença de sinal do Flrpic e TCNB dispersos na matriz polimérica PS (Amostra 1) não pode ser observada. Sendo assim um sistema de iluminação foi acoplado ao espectrômetro de RPE a fim de promover a foto-excitação da amostra e iniciar os estudos da modulação e potência do sinal à temperatura ambiente.

A Figura 18 ilustra o efeito da modulação no espectro de RPE da Amostra 1 em temperatura ambiente (300K).

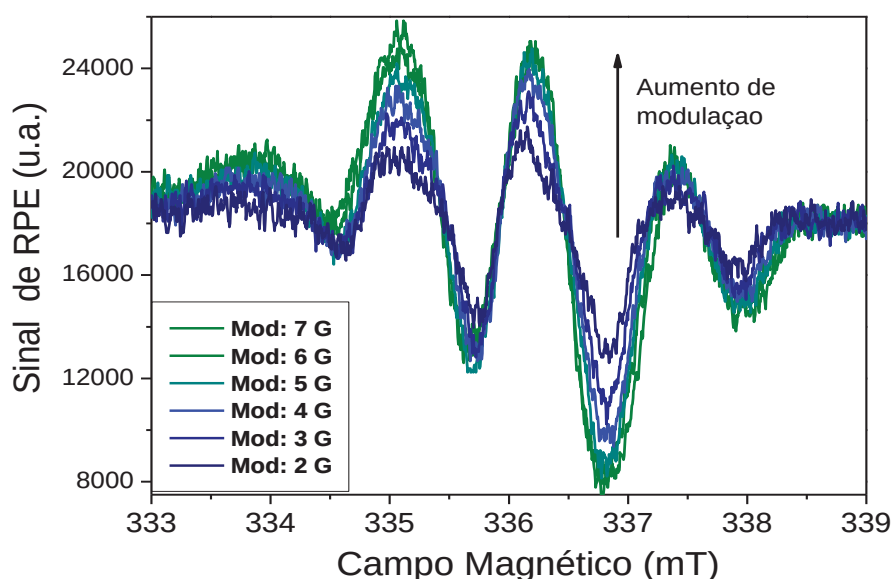


Figura 18 - Efeito da modulação no espectro de RPE do Flrpic e TCNB dispersos na matriz polimérica PS.

Como se pode notar, a largura linha (ΔH_{pp}) se mantém constante para diferentes campos de modulação. Nota-se também que o aumento da modulação não modifica a forma do sinal, promovendo apenas o aumento da intensidade do mesmo. Um bom compromisso entre as grandezas é normalmente obtido considerando-se uma amplitude de modulação igual a largura de linha^[39], deste modo uma amplitude de modulação de 6 G foi considerada mais apropriada.

A Figura 19 apresenta o efeito da potência de micro-ondas na amplitude do sinal de RPE da Amostra 1 à temperatura de 300K. Como se pode observar, a amplitude do sinal apresenta um comportamento homogêneo com a raiz da potência.

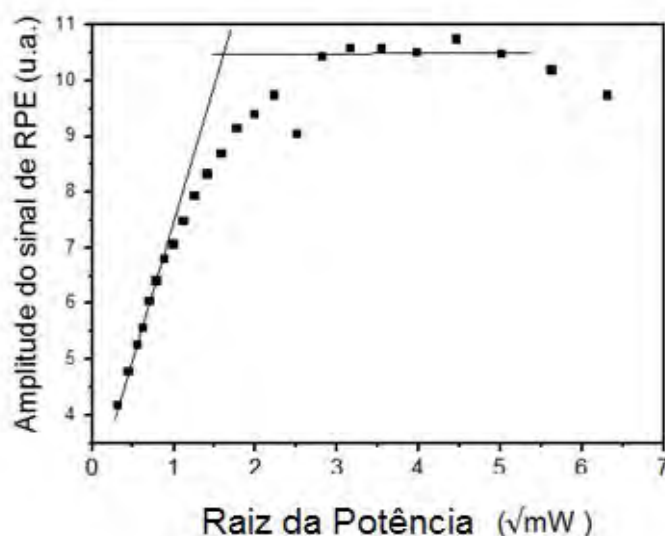


Figura 19 - Efeito da potência de micro-ondas no espectro de RPE do Flrpic e TCNB disperso na matriz polimérica PS.

Neste tipo estudo, é usual fazer uma estimativa do valor de potência mais indicado para a realização das medidas. Para isso, comumente traça-se duas retas tangentes aos pontos experimentais, sendo uma tangente à região de crescimento linear e outra tangente à região de saturação do espectro (Figura 19). A intersecção destas retas nos fornece a potência ideal para medida, pois a potência obtida se encontra numa região de sinal relativamente alto e fora da condição de saturação. Deste modo, o valor ideal de potência

obtido foi 2,55 mW, o qual corresponde à 16 dB de atenuação no espectrômetro utilizado.

Os melhores parâmetros obtidos após a análise de modulação e potência são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros de medidas utilizados no aparelho de RPE.

Campo central	335,48 mT	Varredura	8 mT
Modulação	0,6 mT	Atenuação	16 dB
Tempo de varredura	120 s	Número de pontos	4096

5.2.2 - Dependência do sinal com o tempo de iluminação e temperatura

Como as amostras de Flrpic e TCNB dispersos na matriz polimérica PS (Amostra 1) apresentaram sinal somente após a iluminação no UV, um estudo sistemático da dependência do sinal com o tempo de iluminação, assim como da alteração do espectro após a interrupção da foto-excitação foi realizado. Tais medidas foram realizadas inicialmente à temperatura constante de 323 K.

A Figura 20 apresenta o sinal de RPE da Amostra 1. A amplitude do sinal foi acompanhada em função do tempo de exposição à foto-excitação do LED entre 1 e 600 minutos (comprimento de onda de excitação de 370 nm).

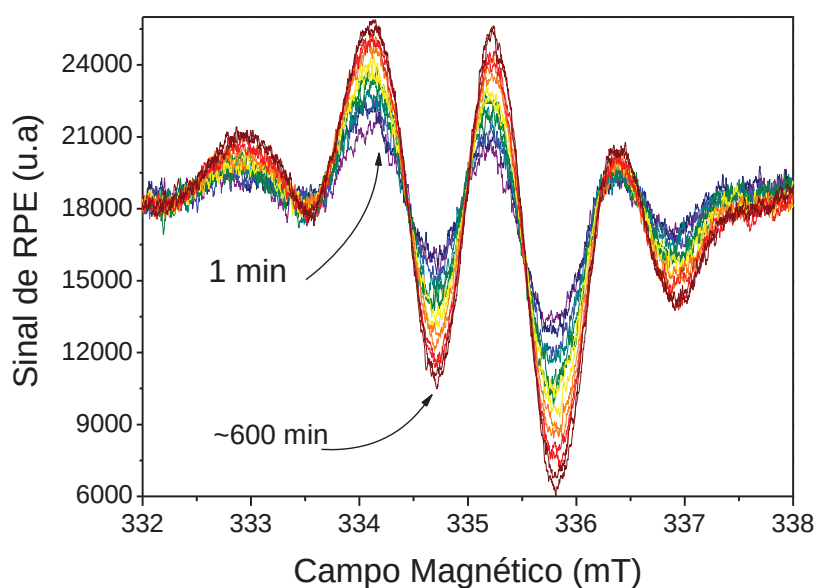


Figura 20 - Resposta da Amostra 1 em função do tempo de iluminação com LED.

Como se pode observar há um aumento da intensidade do sinal com o tempo de foto-excitação. Por outro lado, a forma de linha e a largura de pico a pico não apresentam alterações significativas, sugerindo que as espécies responsáveis pelo sinal de RPE são efetivamente fotogeradas.

A Figura 21 mostra a variação da amplitude do sinal de RPE (amplitude máxima e mínima do pico central) com o tempo de iluminação à temperatura de 323 K. Nota-se que após aproximadamente 300 minutos de iluminação a saturação do sistema é atingida.

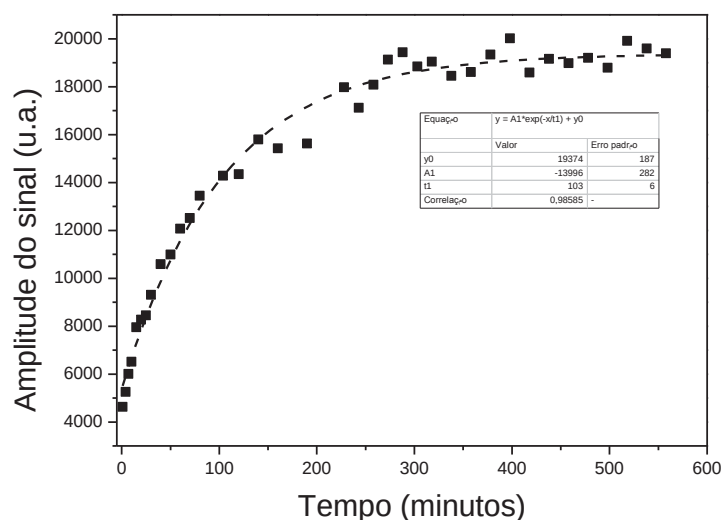


Figura 21 - Variação da amplitude do sinal de RPE com o tempo de iluminação (Amostra 1).

O sinal inicial ($t=0$ min) pode ser associado a diversos fatores, como espécies fotogeradas pela luz de fundo, ruído ou mesmo o sinal de fundo de RPE. Contudo nota-se um aumento de aproximadamente 5 vezes na intensidade do sinal após a iluminação.

A Figura 22 ilustra a queda do sinal após a interrupção da fotoexcitação à temperatura de 343 K.

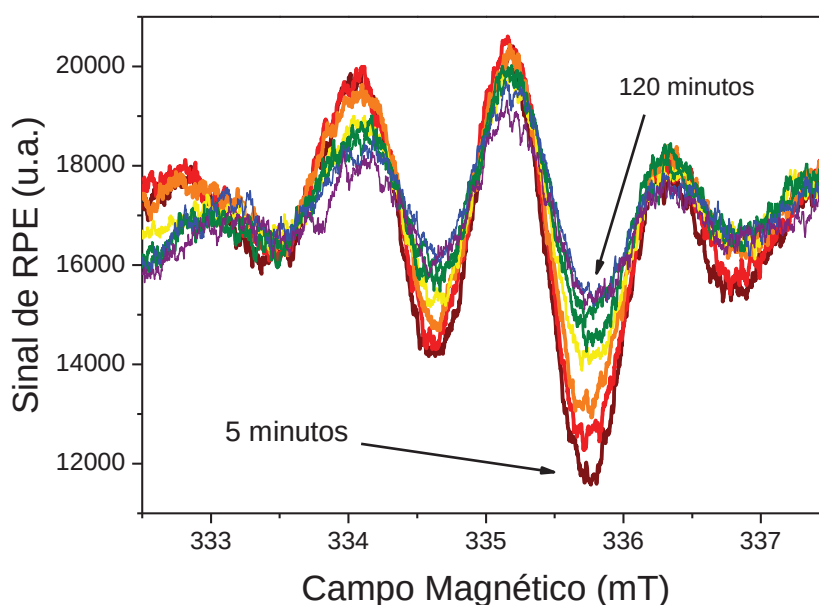


Figura 22 - Sinal de RPE da Amostra 1 (Flrpic+TCNB+PS) em função do tempo após interrupção da iluminação.

Como pode-se notar, há uma redução da intensidade do sinal de RPE com o tempo, mas a forma de linha e a largura de pico a pico mantêm-se praticamente inalteradas. Tal resultado sugere que as espécies foto-excitadas sofrem algum processo de relaxação após a interrupção da iluminação. Na Figura 23 é apresentada a queda do sinal de RPE em função do tempo após a interrupção da foto-excitação a 343 K.

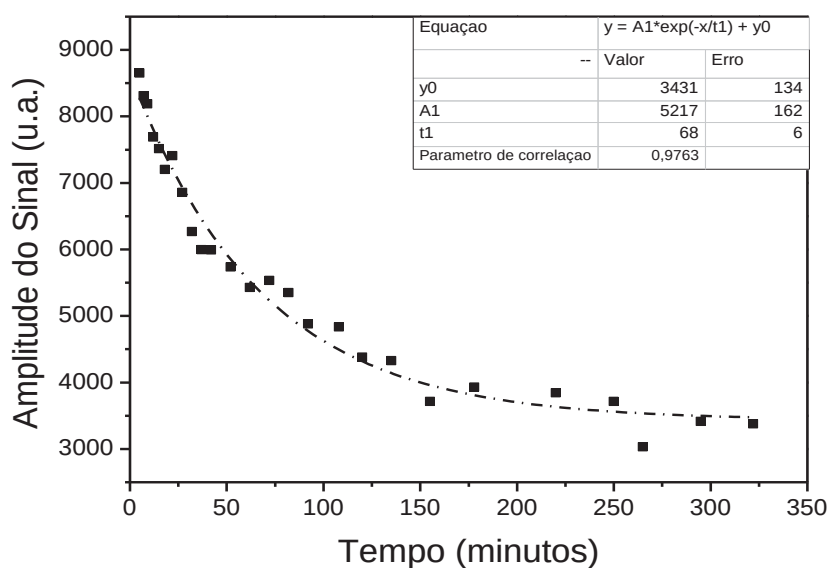


Figura 23 - Variação da amplitude do sinal de RPE com o tempo após a interrupção da iluminação.

Como observado, o sinal apresenta um decaimento que pode ser ajustado por uma exponencial. Os dados da curva de ajuste também são apresentados na Figura 23. O parâmetro $t1$ da equação de ajuste pode ser associado ao tempo específico de decaimento, ou constante de tempo (τ), da queda do sinal. Tal parâmetro permite estimar quão rápido é o processo de relaxação do estado excitado associado ao sinal de RPE. No caso acima descrito (343 K) o tempo específico foi de aproximadamente 68 minutos (~1,1 horas).

Análises similares às ilustradas nas Figuras 20 à 23 foram realizadas nas temperaturas de 278, 300, 323, 343, 353 e 363 K. Em cada temperatura foram realizadas duas medidas: i) monitoramento da alteração do espectro em

função do tempo de exposição da amostra à luz ultravioleta (acompanhamento da excitação) e ii) monitoramento da alteração do espectro em função do tempo decorrido da interrupção da iluminação (acompanhamento da relaxação). Procurou-se efetuar as medidas em um intervalo de tempo adequado, onde a variação da amplitude apresentasse alterações significativas e, se possível, a saturação fosse observada.

Para baixas temperaturas (278 K) as variações observadas na amplitude do sinal foram pequenas, mesmo para um período de tempo de 1520 minutos. Desta forma, períodos muito longos seriam necessários para a observação de uma queda significativa do sinal, o que seria experimentalmente inviável. Tal fato é evidenciado pelos resultados obtidos à temperatura ambiente (300 K), onde observa-se um razoável aumento de τ com relação ao obtido em 343 K (de ~1 para ~17 horas).

A Tabela 3 apresenta as constantes de tempo obtidas para cada temperatura, onde observa-se que τ é inversamente proporcional à temperatura (T).

Tabela 3 - Tempo de relaxação (τ) obtido pelo ajuste do decaimento do sinal para diferentes temperaturas.

Temperatura (K)	τ (min)	τ (horas)
300	1026,82	17,113
323	251,768	4,196
343	67,792	1,129
353	27,196	0,453
363	14,311	0,238

A Figura 24 ilustra a dependência do tempo de relaxação com a temperatura do sistema, apresentando o gráfico de $\ln(1/\tau)$ em função do inverso da temperatura.

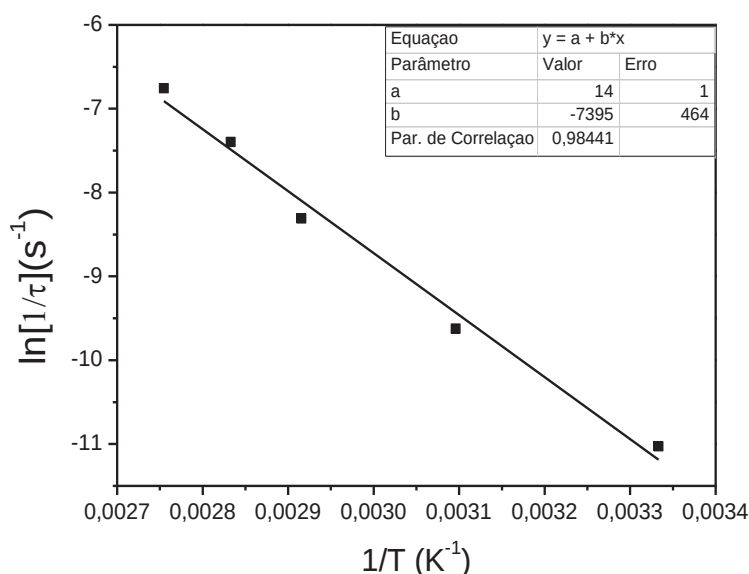


Figura 24 - Tempo característico de relaxação τ (s) em função do inverso da temperatura, e dados da regressão linear.

A partir da Figura 24 pode-se notar uma relação linear, sugerindo que as relações 19 e 20 podem ser estabelecidas:

$$\frac{1}{\tau} = A e^{-\frac{E_a}{k_B T}} \quad (19)$$

$$\ln \left[\frac{1}{\tau} \right] = A' - \frac{E_a}{k_B} \left[\frac{1}{T} \right] \quad (20)$$

Tais relações sugerem que a queda do sinal pode estar associada a fenômenos termicamente ativados com energia de ativação E_a (em K)^[52]. Pela análise das Equações 19 e 20 e da Figura 24, a energia de ativação obtida é o coeficiente angular da reta de ajuste, e dividindo-se este valor pela constante de Boltzmann (k_B) uma energia de ativação da ordem de $0,64 \pm 0,04$ eV pode ser obtida. Esta energia de ativação é superior aos valores típicos da energia de ligação de espécies excitadas, intra e intermoleculares (~ 0.3 eV)^[51]. O que sugere que a energia de ativação desse sistema pode estar associada à defeitos estruturais dos compostos utilizados.

5.2.3 - Avaliação da Forma de Linha do sistema Flrpic+TCNB+PS

Visando avaliar o efeito do aprisionamento das espécies paramagnéticas^[53] no espectro da Amostra 1, foram realizadas medidas em temperatura criogênica (77 K) fazendo uso de nitrogênio líquido. A redução da temperatura visa aproximar o espectro da amostra ao seu espectro de pó. As medidas em pó são interessantes uma vez a influência da temperatura na forma de linha é menor nestes espectros, sendo possível comparar as formas de linha nas diferentes temperaturas, além de ser possível averiguar a forma do sinal referente à diferentes isótopos do Iridio presentes no material^[42,43].

Os espectros da Amostra 1 à 77 K e à temperatura ambiente (~ 300 K) são apresentados na Figura 25. Em todas as medidas foi empregado o mesmo ganho a fim de facilitar a comparação dos espectros.

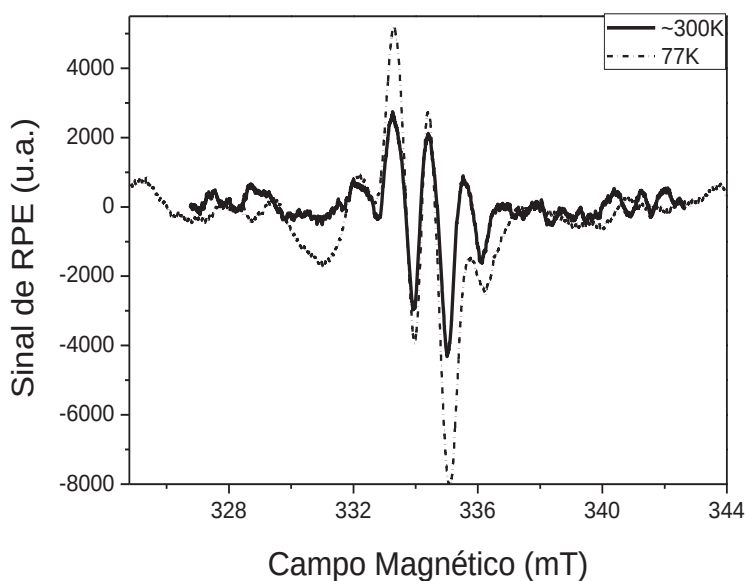


Figura 25 - Espectro de RPE da Amostra 1 em 77 K (linha tracejada) e em ~300 K (linha sólida).

Analisando o sinal da amostra à ~300 K pode-se notar que o valor obtido para a largura de linha em média foi de 1,1 mT, valor este que teve um pequeno aumento quando analisado a temperatura de 77 K (1,2 mT). É notado, em ambas temperaturas, que as amplitudes internas possuem

intensidade superior as externas e a largura de linha das hiperfinas internas são menores que as externas. O fato do sinal não apresentar alterações significativas à 77 K sugere, num primeiro momento, que a forma de linha à 300 K não se deve à fenômenos de “*tumbling*” podendo estar relacionada à anisotropia intrínseca do material. A deformação do sinal observada em ~330 mT aparentemente está associada à matriz PS e será melhor discutida posteriormente.

5.2.4 - Ressonância Paramagnética Eletrônica do sistema Flrpic+TCNB+PS

Apesar dos dados de caracterização óptica sugerirem que o sinal de RPE deve-se ao Flrpic (seção 5.1), a real influência dos demais compostos no espectro ainda é desconhecida. Dados apresentados pelo grupo prof. Bin Hu indicam que a adição de diferentes matrizes, como PS ou PFO, em complexos organometálicos promovem fortes alterações no sinal de RPE^[54], contudo, a ordem destas alterações bem como os processos físicos envolvidos são pouco compreendidos. Deste modo novas análises são necessárias na tentativa de revelar a verdadeira função da matriz no sistema, bem como da molécula TCNB em possíveis processos de TC. Dentre estas análises as respostas dos compostos puros e diferentes dispersões são interessantes.

A Figura 26 mostra o espectro de RPE do composto Flrpic puro (2 mg) em condições normais e sob iluminação durante 300 segundos (excitação em 370 nm).

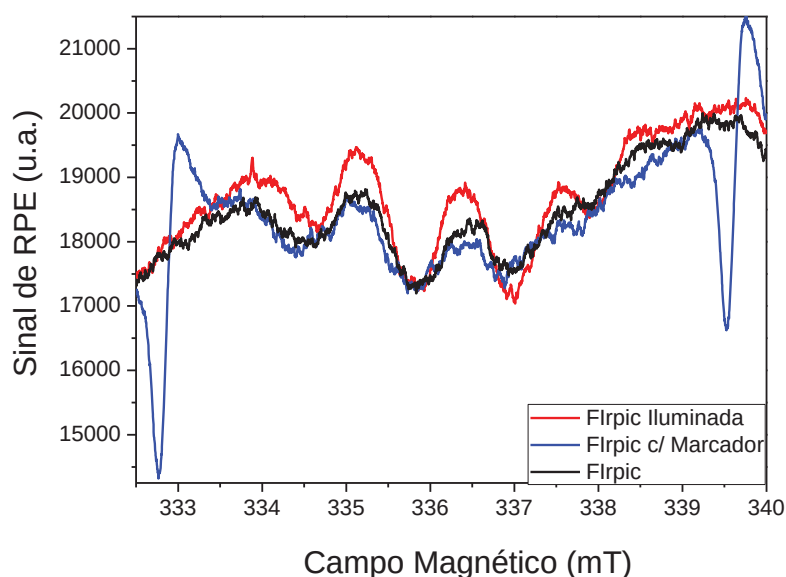


Figura 26 - Espectro de RPE do composto Flrpic. Os sinais de maior amplitude observado no extremo são referentes ao sinal do marcador de manganês.

Como pode ser observado, o sinal do composto puro possui baixa razão sinal-ruído. Porém, nota-se quatro transições de spin e o aumento relativo do sinal com a iluminação do sistema. Estes resultados reforçam a hipótese de que o sinal é devido a espécies paramagnéticas localizadas próximo ao centro metálico da molécula.

Através da análise das Figuras 20 e 26, observa-se que tanto o sinal da Amostra 1 quanto do composto Flrpic puro apresentam uma forte interação hiperfina do átomo de Iridio ($I=3/2$) (aproximadamente 1,1 mT). Demais interações hiperfinas, como por exemplo, de hidrogênio, não podem ser resolvidas nos espectros.

A Figura 27 mostra o espectro de RPE do composto TCNB puro (2 mg) em condições normais e sob iluminação durante 300 segundos (excitação em 370 nm).

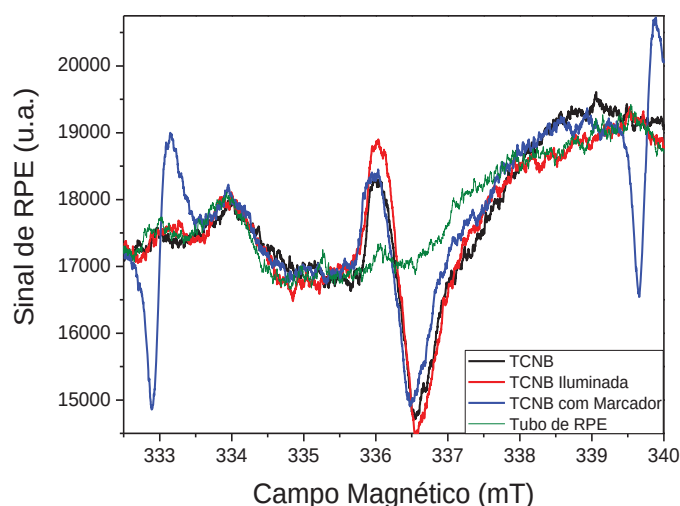


Figura 27 - Espectro de RPE da molécula TCNB.

O sinal possui uma baixa razão sinal-ruído e a iluminação também causa um ligeiro aumento da intensidade do mesmo. Contudo nota-se que o sinal possui uma natureza diferente do observado da dispersão sendo possivelmente encoberto no espectro da Amostra 1.

Dada a presença da matriz na dispersão, analisamos a resposta ao experimento de RPE da matriz pura de PS. Na Figura 28 são apresentados os espectros do PS puro (3,5 mg) em condições normais e sob iluminação durante 300 segundos (excitação em 370 nm).

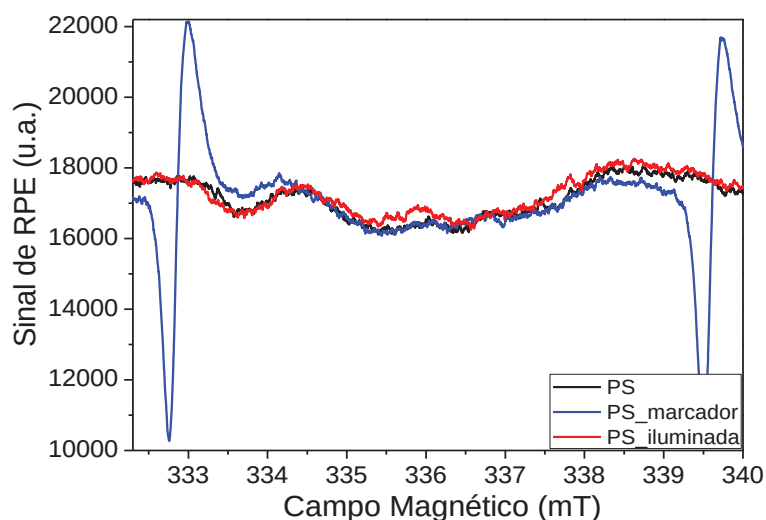


Figura 28 - Espectro de RPE da matriz PS.

Como se pode notar não foi possível observar resposta do PS puro. A iluminação neste sistema também não alterou qualquer característica do espectro. De fato, como verificado anteriormente nos espectros da Amostra 1 (Figura 20), os sinais relativos ao TCNB e ao PS não foram observados no espectro, sugerindo que tanto o TCNB quanto o PS possuem um papel secundário na formação do sinal.

A fim de avaliar a influência do composto TCNB no espectro, medidas de RPE foram realizadas em amostras contendo apenas os compostos Flrpic e TCNB. A Figura 29 apresenta o espectro de RPE da Amostra 2 (Flrpic+ TCNB). A amostra foi iluminada durante 300 segundos.

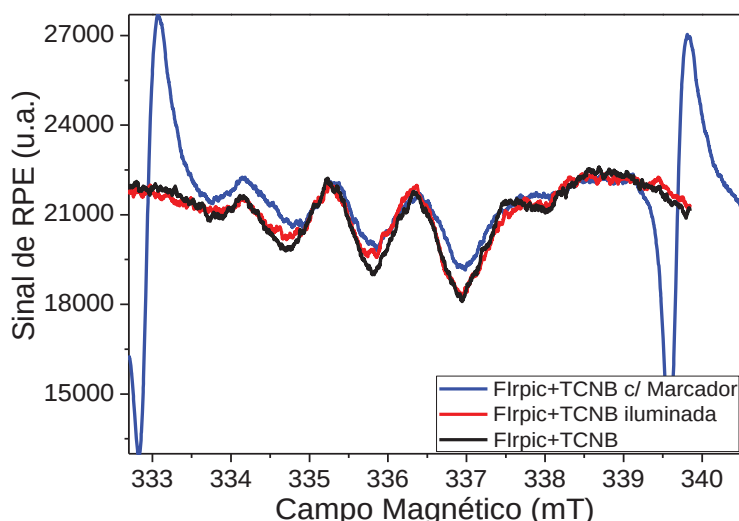


Figura 29 - Espectro de RPE do composto Flrpic+TCNB.

Nota-se através da Figura 29 que a inserção da molécula de TCNB não altera significativamente a razão sinal ruído, mesmo sob iluminação. O sinal paramagnético da Amostra 2 aparentemente se encontra localizado no mesmo ambiente do Flrpic puro.

Neste sentido, visando avaliar a influência da matriz polimérica PS no sinal, medidas do espectro de RPE da Amostra 3 (Flrpic+PS) foram realizadas. A Figura 30 apresenta o espectro de RPE da Amostra 3, a iluminação foi constante por 300 segundos. O ganho do sinal foi 1/3 do utilizado nas demais análises.

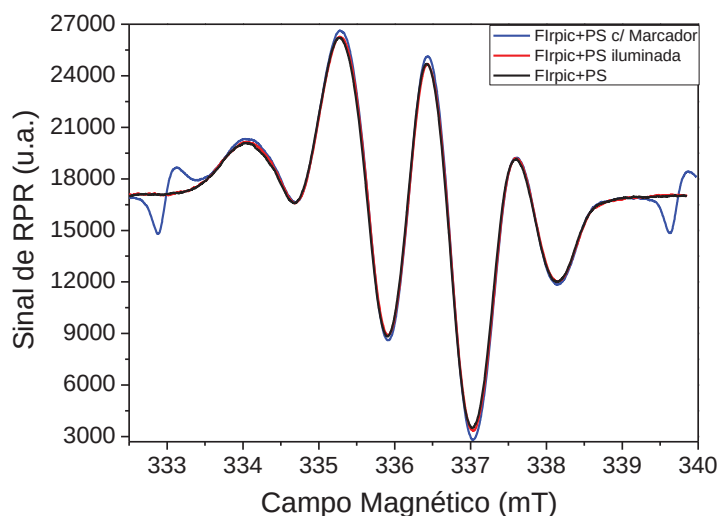


Figura 30 - Espectro de RPE do composto Flrpic+PS. O ganho do sinal foi 1/3 do utilizado nas demais análises.

A Figura 30 mostra que mesmo com um ganho menor, houve um claro aumento da razão sinal ruído desta amostra em comparação com o sistema Flrpic+TCNB+PS. Nota-se também uma fraca dependência do sinal com a iluminação.

Este resultado sugere que a dispersão do Flrpic na matriz polimérica desempenha um papel fundamental. Deste modo, a fim de avaliar a real influência das matrizes poliméricas no sinal de RPE, novas medidas foram realizadas utilizando outras matrizes como PFO e PMMA.

5.2.5 - Ressonância Paramagnética Eletrônica do composto Flrpic em diferentes matrizes

Na Figura 31 são apresentados os espectros de RPE das matrizes PMMA e PFO puras na temperatura ambiente. São também apresentados os espectros da Amostra 4 (Flrpic+PMMA) e da Amostra 5 (Flrpic+PFO). As medidas da influência da iluminação em todas as amostras foram realizadas após 300 segundos de excitação.

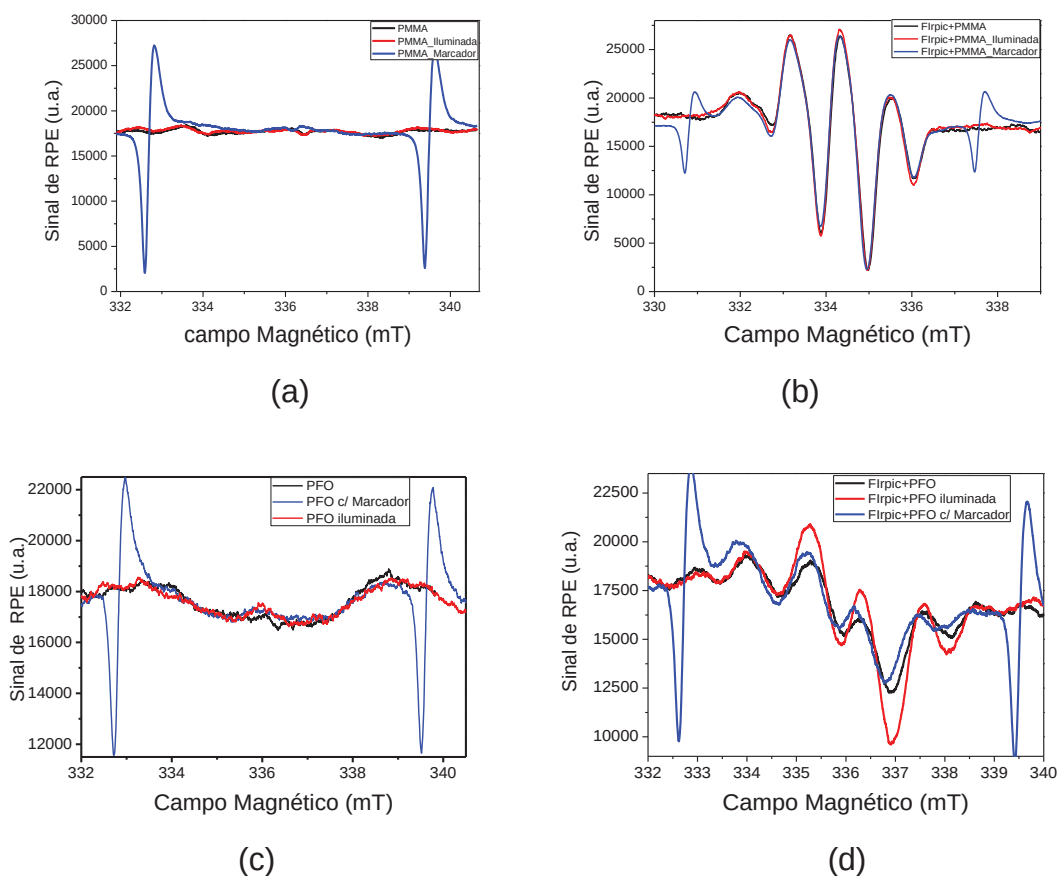


Figura 31 - Espectros de RPE de (a) matriz de PMMA; (b) composto Flirpic+PMMA (Amostra 4); (c) matriz de PFO; (d) composto Flirpic+PFO (Amostra 5).

Como se pode notar nas Figuras 31 (a) e (c), de maneira similar ao PS, o PMMA e o PFO não apresentam resposta significativa na temperatura ambiente, nem mesmo após iluminação. Por outro lado, um forte sinal pode ser observado na Figura 31(b) referente à Amostra 4 (Flirpic+PMMA), semelhante ao observado na matriz PS, com uma pequena dependência do sinal com a iluminação.

Na Figura 31(d) (Flirpic+PFO), nota-se um sinal mais fraco o qual apresenta um ligeiro aumento com a iluminação, indicando que nesta dispersão também é observada a presença de estados paramagnéticos fotogerados, contudo o sinal é cerca de 2 vezes menos intenso que nas matrizes PS e PMMA.

De modo geral os resultados sugerem que as propriedades de RPE dos sistemas são dependentes das matrizes poliméricas utilizadas na dispersão do

composto organometálico Flrpic. Por outro lado, não se observa uma forte dependência do sinal com o TCNB.

5.2.6 - Forma de Linha do composto Flrpic em diferentes matrizes

A fim de avaliar alteração na forma de linha dos demais sistemas apresentados, estudos a baixa temperatura também foram conduzidos. De forma análoga ao realizado para o sistema Flrpic+PS+TCNB análises da modulação e potência ideais para cada medida foram efetuadas. Em todas as medidas o mesmo ganho foi utilizado[§].

Na Figura 32 são apresentados os espectros de RPE da Amostra 3 (Flrpic+PS) em baixa temperatura (77 K) e em temperatura ambiente (~300 K). Utilizou-se uma modulação de 3000 mG e potência de 18 dB. A massa utilizada foi 2,1 mg.

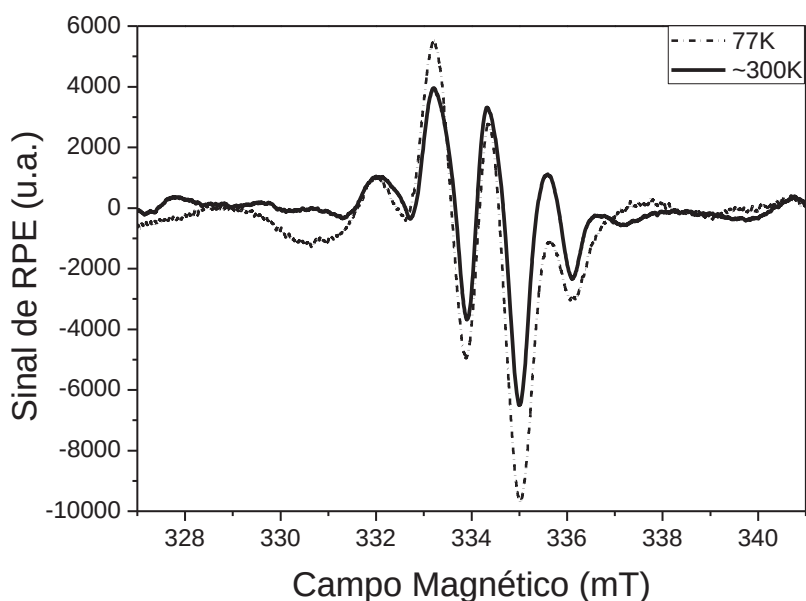


Figura 32 - Espectro de RPE do Flrpic disperso em PS em 77 K (linha tracejada) e em ~300 K (linha sólida).

[§] Nas medidas dos fatores g , das formas de linha e das novas energias de ativação foram utilizadas a amplitude de modulação com valor entre 1/3 à 1/2 da largura de linha do sinal ΔH_{pp} .

Assim como observado na Figura 25 (Amostra 1), na Figura 32 é observado um aumento da intensidade do sinal à baixa temperatura. As análises desta dispersão (Flrpic +PS) mostram também que em temperatura de 77 K houve um pequeno aumento na largura de linha das interações hiperfinas do átomo de Iridio. Novamente foi observado um aumento significativo da amplitude do sinal das hiperfinas internas e a redução nas hiperfinas externas. Este dado pode estar associado à presença dos dois diferentes isótopos de Iridio (^{191}Ir e ^{193}Ir)^[42,43]. Nota-se que o sinal a baixa temperatura apresenta uma forma inclinada, possivelmente devido ao sinal de fundo a baixa temperatura. Novamente observa-se uma distorção do espectro em ~330 mT.

Na Figura 33 são apresentados os espectros de RPE da Amostra 4 (Flrpic+PMMA) com massa total de 2,5 mg. Utilizou-se uma modulação de 3000 mG e potência de 16 dB.

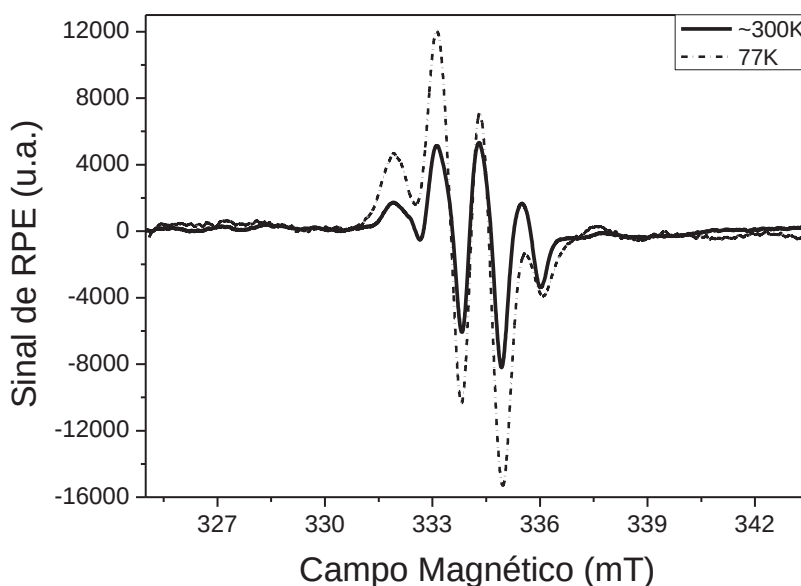


Figura 33 - Espectro de RPE do Flrpic disperso em PMMA em 77 K (linha tracejada) e em ~300 K (linha sólida).

Semelhante a matriz de PS, nesta dispersão foi observado um aumento significativo do sinal à baixa temperatura (77 K), um aumento da largura de linha e a inclinação do espectro a 77 K. O espectro em ambas as temperaturas mostram a quebra da homogeneidade do sinal com o aumento da intensidade das hiperfinas internas em comparação com as externas. Note que neste

sistema não é observado nenhuma deformação em ~ 330 mT, o que sugere que tal efeito deve-se a matriz PS.

Nas medidas iniciais da Amostra 5 (Flrpic+PFO) foram observados sinais com intensidade relativamente baixa. Seria esperado que nas medidas à baixa temperatura houvesse o aumento da intensidade do mesmo, o que não foi verificado. Na Figura 34 são apresentados os espectros de RPE da Amostra 5. Nesta medida os seguintes parâmetros foram utilizados: modulação de 3000 mG e potência de 16 dB. A massa total medida foi de 1,4 mg.

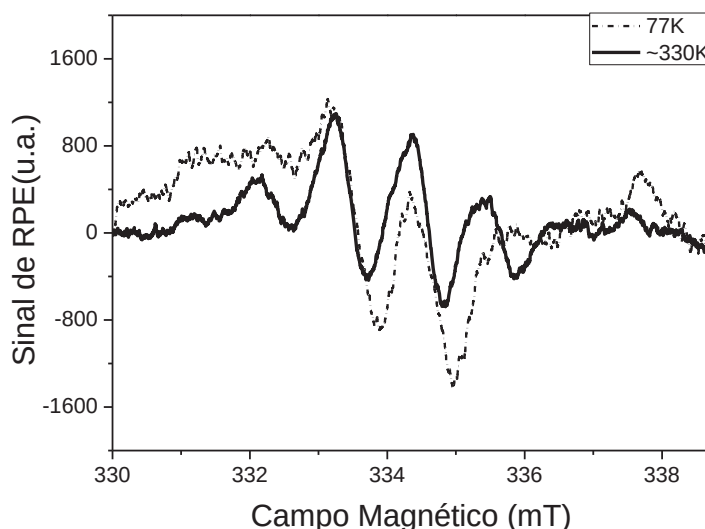


Figura 34 - Espectro de RPE do Flrpic disperso em PFO em 77 K (linha tracejada) e em ~ 300 K (linha sólida).

Pela baixa intensidade no sinal da Amostra 5 o aumento relativo da intensidade na temperatura de 77 K não foi claramente observado. Contudo pode ser notar um ligeiro aumento das hiperfinas.

5.2.7 - Fator g do composto Flrpic em diferentes matrizes

Como mencionado na seção 3.6.2 o fator g fornece informações sobre o ambiente químico ao redor da espécie paramagnética. A fim de se comparar os valores de fator g, foram realizadas uma série de novas medidas utilizando o marcador de Manganês. As medidas foram realizadas para amostras de Flrpic

nas matrizes PS e PMMA (onde um sinal relativamente alto foi observado). O campo ressonante utilizado para o cálculo do fator g foi obtido medindo-se a posição central do espectro (entre a 2^a e 3^a hiperfina) e corrigido pelos marcadores.

Na Figura 35 é observada a alteração do espectro de RPE em função da matriz utilizada na dispersão do composto Flrpic.

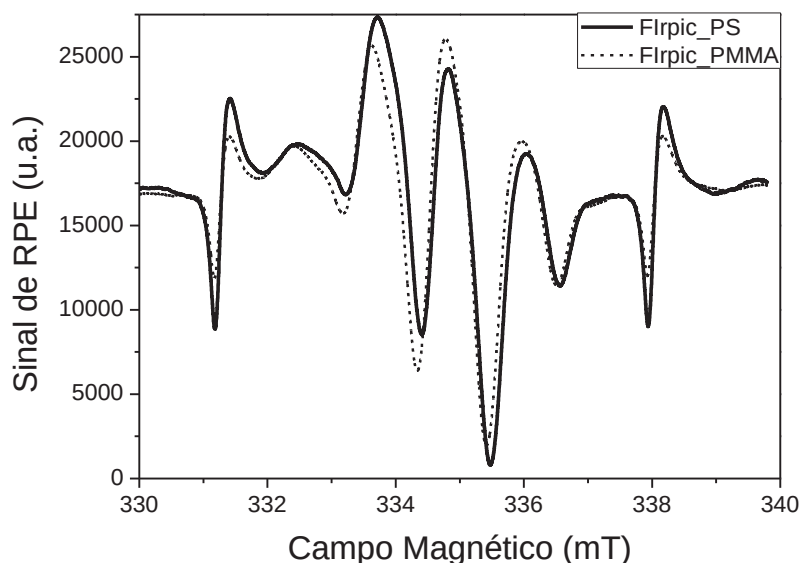


Figura 35 - Espectro de RPE do Flrpic disperso em PS (linha sólida) e PMMA (linha tracejada).

De maneira geral os espectros são bastante similares. Apenas pequenas alterações podem ser observadas, as quais podem estar associadas à mudanças estruturais causadas pela dispersão nas diferentes matrizes poliméricas. Nota-se também que o sinal em PMMA apresenta um espectro com menor inclinação.

5.2.8 - Energia de Ativação do composto Flrpic em diferentes matrizes

A influência da molécula de TCNB pode ser melhor estudada através da análise da energia de ativação obtida para dispersão do Flrpic em PS e também em PMMA. O mesmo procedimento descrito na seção 5.2.2 para

obtenção da energia de ativação (E_a) foi utilizado nesta seção. Na Tabela 4 são apresentados os valores encontrados para as diferentes dispersões.

Tabela 4 - Energia de Ativação das diferentes dispersões do composto Flrpc

Amostras	Flrpc+PS+TCNB	Flrpc+PS	Flrpc+PMMA
E_a	$0,64 \pm 0,04$	$0,51 \pm 0,06$	$0,69 \pm 0,07$

Como notado, a energia de ativação do composto organometálico Flrpc disperso em PS, é menor do que a energia de ativação da Amostra 1 (Flrpc+PS+TCNB) e na dispersão em PMMA. Para melhor compreender esta energia de ativação foram analisadas as velocidades de queda do sinal nos processos de relaxação. Na Figura 36 são apresentadas as quedas dos sinais na temperatura de 343 K (70°C). A queda do sinal da Amostra 1 (Flrpc+TCNB+PS) não foi inserida pois o tempo de iluminação utilizado na análise foi inferior aos utilizados nas Amostras 3 e 4.

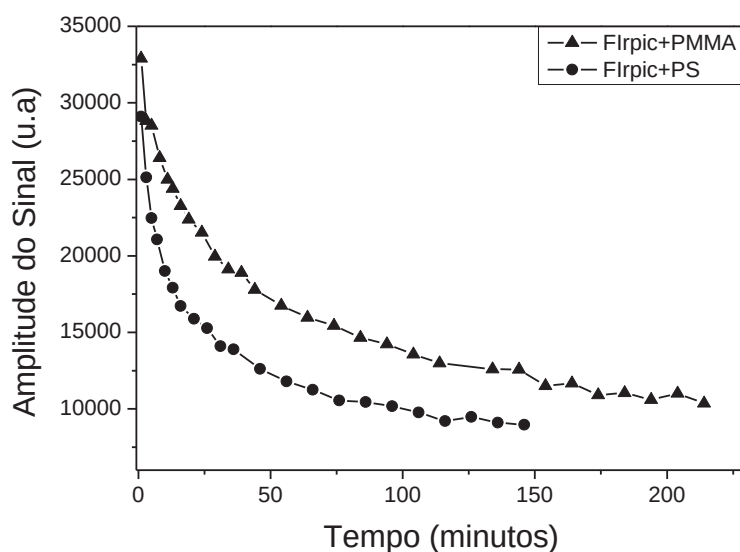


Figura 36 - Comportamento de relaxação das amostras 3 (Flrpc+PS) e 4 (Flrpc+PMMA) na temperatura de 343 K.

Como pode ser observado na Figura 36, a queda do sinal em PS é mais acentuada, o que pode estar relacionado a uma menor estabilidade do sinal nesta dispersão.

5.3 - Medidas de Ressonância Paramagnética Eletrônica em sistemas contendo Ir(ppy)_3

Dada a observação do sinal de RPE em dispersões de Flrpic em diferentes matrizes, a fim de melhor compreender as alterações ocorridas neste composto que resultariam no sinal, optou-se por realizar o estudo de RPE do composto organometálico Ir(ppy)_3 em diferentes matrizes. O estudo de tal complexo mostra-se interessante uma vez que tem sido relatado na literatura a existência de ECMs em compostos contendo Ir(ppy)_3 dispersos em matrizes poliméricas^[20].

A Figura 37 apresenta o sinal de RPE do composto Ir(ppy)_3 puro.

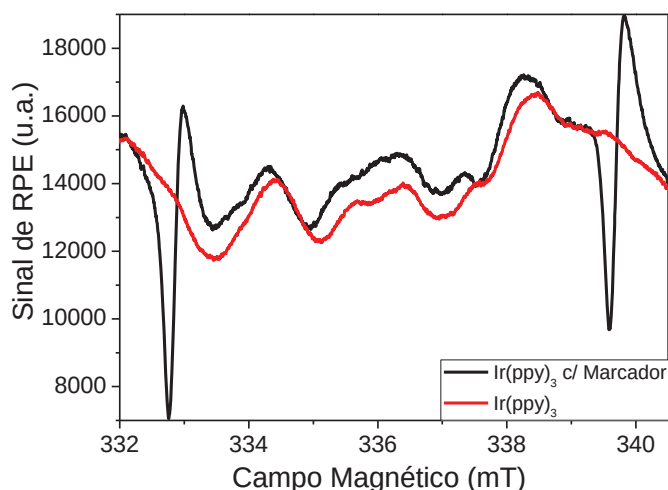
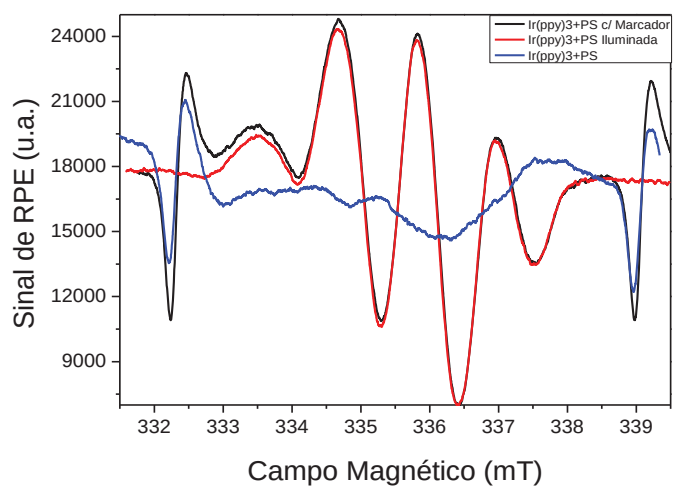


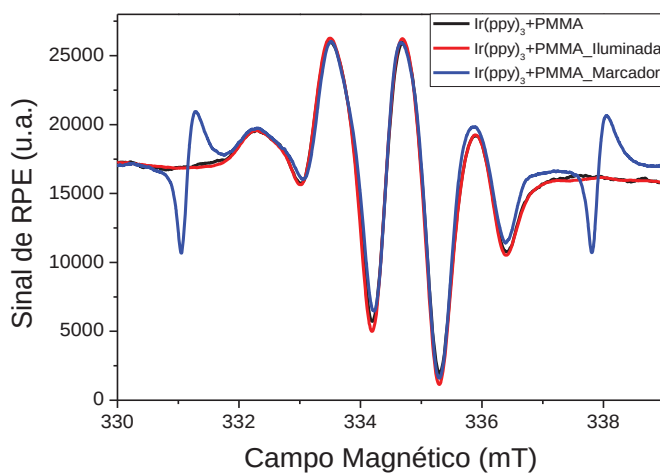
Figura 37 - Espectro de RPE do composto organometálico Ir(ppy)_3 .

Nesta medida foi utilizada uma potência de 15,85 mW, superior às utilizadas nas medidas de sistemas contendo Flrpic . O uso de tal potência visava verificar o sinal deste composto, contudo características típicas do sinal, como as interações hiperfinas do átomo de Iridio do composto organometálico Ir(ppy)_3 não puderam ser claramente observadas.

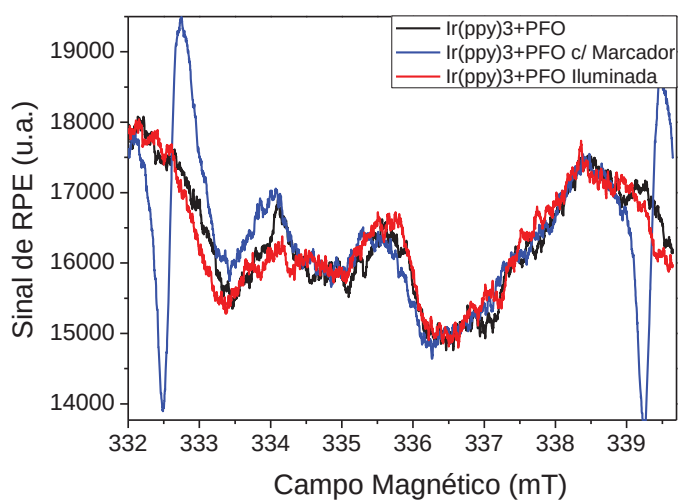
Na Figura 38 são apresentados os espectros referentes às Amostras 6 (Ir(ppy)_3 +PS), 7 (Ir(ppy)_3 +PMMA) e 8 (Ir(ppy)_3 +PFO) em temperatura ambiente e após serem submetidas a iluminação por 300 segundos.



(a)



(b)



(c)

Figura 38 - Espectro de RPE das amostras (a) $\text{Ir(ppy)}_3\text{+PS}$, (3,4 mg); (b) $\text{Ir(ppy)}_3\text{+PMMA}$, (2,5 mg); (c) $\text{Ir(ppy)}_3\text{+PFO}$, (2,6 mg).

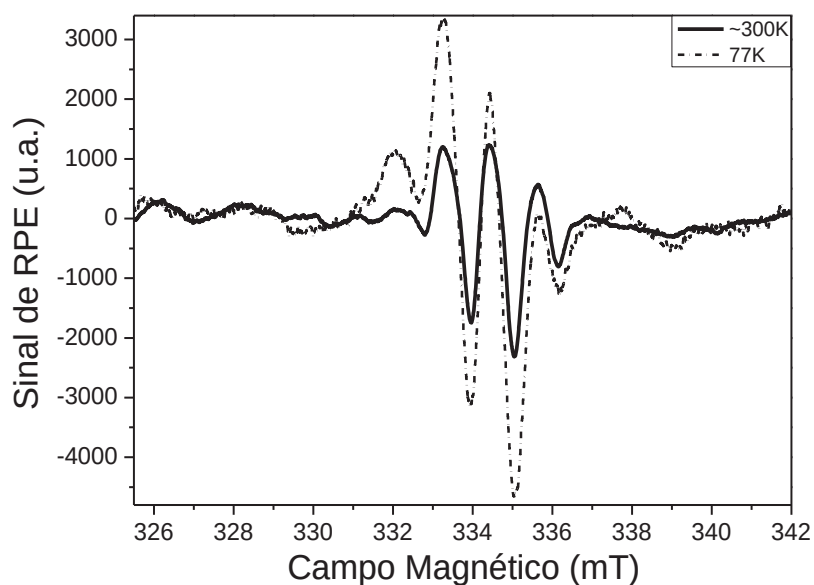
Nota-se na Figura 38(a) um claro aumento do sinal com a foto-excitação, com uma forte interação hiperfina do átomo de Irídio, similar ao observado em amostras de Flrpic. Na Figura 38(b), observa-se o aumento da razão sinal ruído desta dispersão, como observado para o composto Flrpic na matriz de PMMA. Pode-se notar também um ligeiro aumento do sinal com a foto-excitação.

Por outro lado, na Figura 38(c), observa-se que na matriz de PFO o sinal do composto Ir(ppy)_3 não pode ser observado, mesmo sob iluminação por 300 segundos. Esta ausência de sinal em PFO sugere que nesta matriz não há formação de defeitos paramagnéticos observados nas outras matrizes.

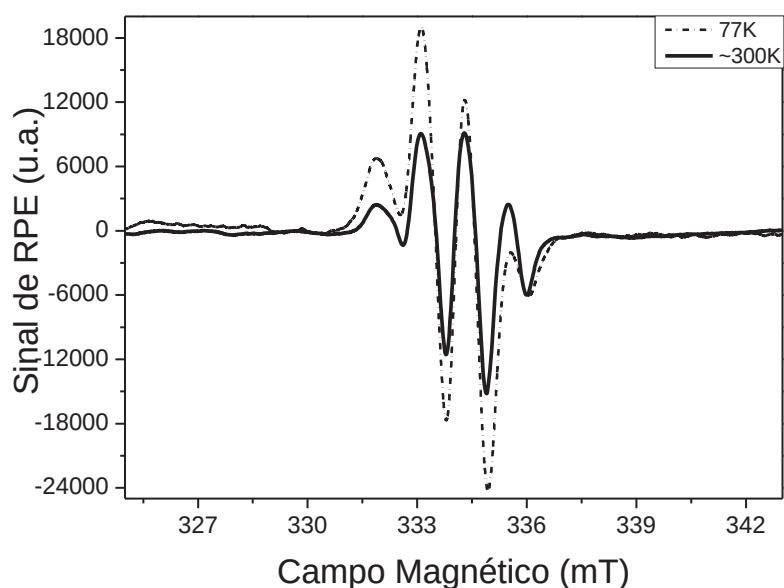
5.3.2 - Forma de Linha do composto Ir(ppy)_3 em diferentes matrizes

Como na Amostra 8 (Ir(ppy)_3 +PFO) não foi observada a presença de sinal mesmo após 30 minutos de iluminação e sob temperatura de 77 K este sistema não pôde ser comparado com os demais.

Na Figura 39 são apresentados os espectros de RPE da Amostra 6 (Ir(ppy)_3 +PS) e da Amostra 7 (Ir(ppy)_3 +PMMA). Os parâmetros empregados nas medidas foram: Figura 39(a) modulação de 3000 mG, potência de 18 dB e massa total de 7,5 mg; Figura 39(b): modulação de 3000 mG, potência de 16 dB e massa total medida de 2,5 mg.



(a)



(b)

Figura 39 - (a) Espectro de RPE do Ir(ppy)_3 disperso em PS em 77 K (linha tracejada) e em ~300 K (linha sólida). **(b)** Espectro de RPE do Ir(ppy)_3 disperso em PMMA em 77 K (linha tracejada) e em ~300 K (linha sólida).

Novamente observamos deformação em ~330 mT em PS, contudo um menor efeito é observado em dispersões de Ir(ppy)_3 . Assim como observado para demais medidas em Flrpic, as intensidades dos sinais aumentam e também apresentam uma inclinação mais acentuada em 77 K. Nesta

temperatura foram observados aumentos das larguras de linha do sinal. Observa-se ainda que a intensidade das hiperfinas internas é maior do que as externas.

5.3.3 - Fator g do composto Ir(ppy)_3 em diferentes matrizes

Na Figura 40 são comparadas as alterações observadas para a dispersão do Ir(ppy)_3 nas matrizes PS e PMMA.

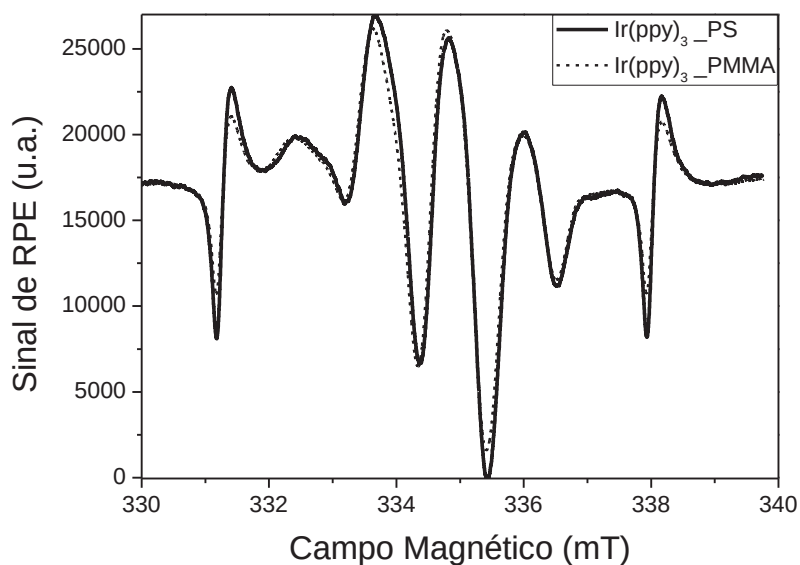


Figura 40 - Espectro de RPE do Ir(ppy)_3 disperso em PS (linha sólida) e PMMA (linha tracejada).

Não é observado um deslocamento apreciável do espectro na dispersão do composto organometálico Ir(ppy)_3 nas diferentes matrizes. Porém, novamente é notado que na dispersão em PMMA houve maior homogeneidade das interações hiperfinas do Iridio (linhas com menor inclinação).

5.3.4 - Energia de Ativação do composto Ir(ppy)_3 em diferentes matrizes

Na Tabela 5 são apresentados os valores encontrados para as diferentes dispersões do composto organometálico Ir(ppy)_3 .

Tabela 5 - Energia de Ativação das diferentes dispersões do composto Ir(ppy)_3

Amostras	Ir(ppy)_3 +PS	Ir(ppy)_3 +PMMA
E_a (eV)	$0,49 \pm 0,05$	$0,60 \pm 0,19$

Assim como observado para o Flrpic, a energia de ativação do Ir(ppy)_3 disperso em PS é menor do que em PMMA. O processo de relaxação do sinal também foi avaliado para as Amostras 6 (Ir(ppy)_3 +PS) e 7 (Ir(ppy)_3 +PMMA). Na Figura 41 são apresentadas as quedas dos sinais na temperatura de 343 K (70°C) das amostras citadas.

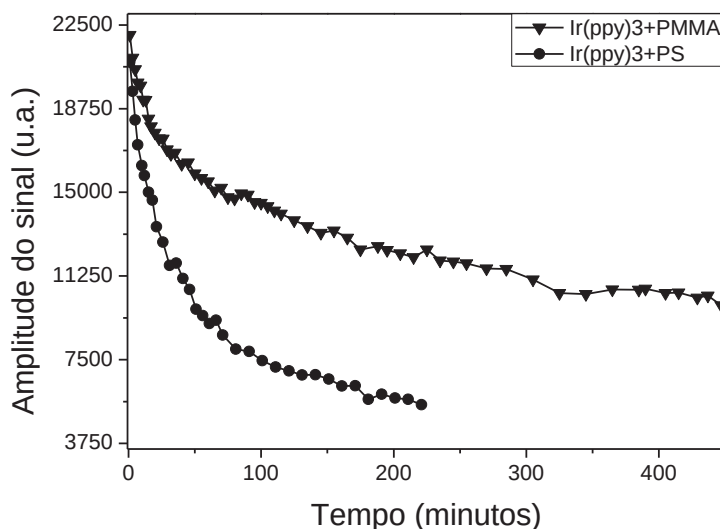


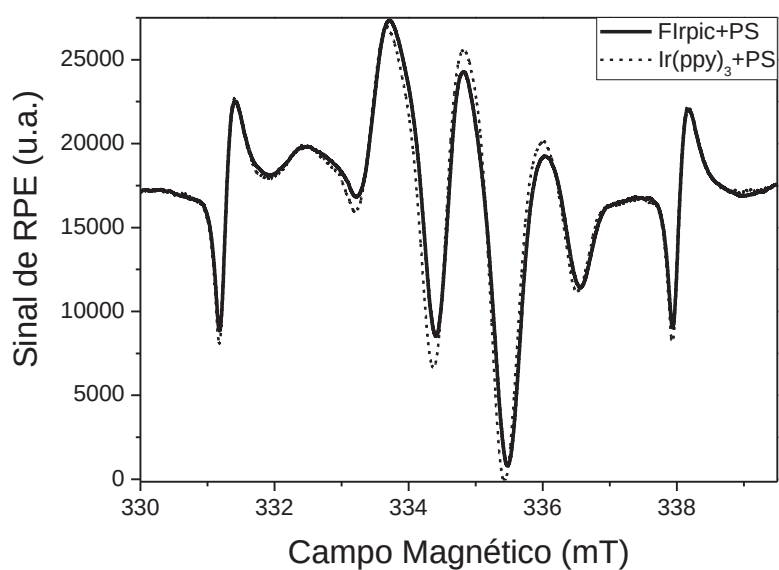
Figura 41 - Comportamento de relaxação das amostras 6 (círculo) e 7 (triângulo) na temperatura de 343 K.

Nota-se que, a curva de relaxação é mais acentuada na matriz PS, assim como na dispersão do composto Flrpic, podendo estar relacionado também a uma menor estabilidade do sinal nesta matriz.

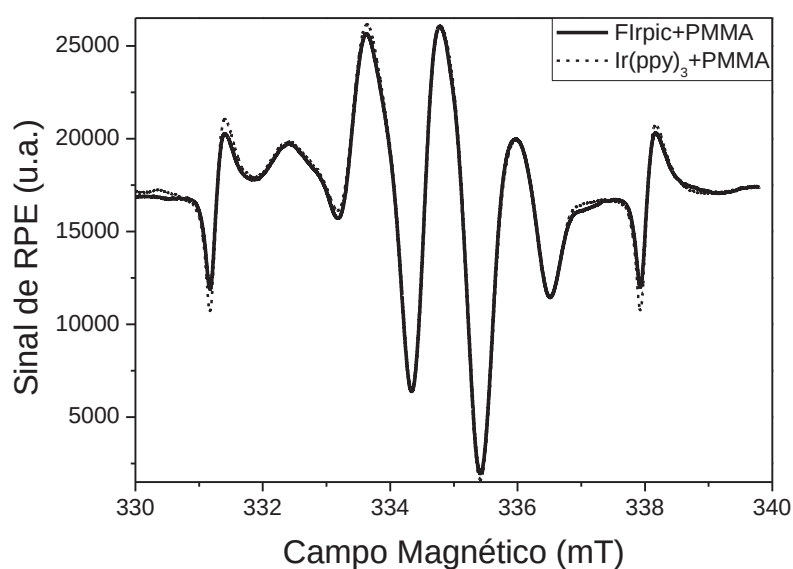
5.4 - Aspectos dos diferentes compostos organometálicos na mesma matriz polimérica

5.4.1 - Fator g das matrizes em diferentes compostos organometálicos

Nesta seção são comparadas as alterações entre os compostos utilizados neste trabalho, dispersos em uma mesma matriz polimérica, de forma a comparar as possíveis alterações provenientes do composto organometálico. Na Figura 42(a) são mostrados os espectros de RPE dos complexos organometálicos em matriz de PS. Na Figura 42(b) são comparadas as alterações em matriz de PMMA.



(a)



(b)

Figura 42 - Espectro de RPE da dispersão dos compostos Flrpic (linha sólida) e Ir(ppy)₃ (linha tracejada) em matriz (a) de PS e (b) de PMMA.

A dispersão dos compostos organometálicos nas matrizes PS e PMMA não apresentaram diferenças consideráveis na forma de linha, indicando que possivelmente nestas matrizes pequenas alterações dos ligantes ao átomo central de Irídio são pouco perceptíveis.

Na Tabela 6 são mostrados os valores do Fator g para cada dispersão. Todos os valores foram corrigidos com base na posição dos marcadores de Manganês.

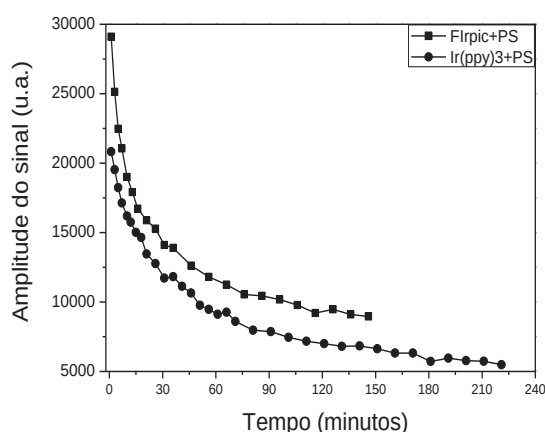
Tabela 6 - Fator g das amostras

Amostra	Fator g
Flrpic+PS	2,0065±0,0001
Flrpic+PMMA	2,0067±0,0001
Ir(ppy) ₃ +PS	2,0066±0,0001
Ir(ppy) ₃ +PMMA	2,0067±0,0001

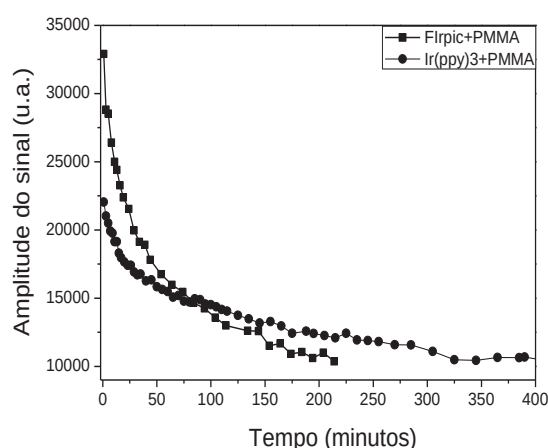
Novamente nota-se que os sistemas são muito similares. O que reforça a hipótese de que o centro paramagnético está envolto por um mesmo ambiente químico nos dois compostos.

5.4.2 - Processos de relaxação dos diferentes compostos organometálicos na mesma matriz

Na Figura 43(a) e (b) são mostradas quedas do sinal dos sistemas contendo Flrpic e Ir(ppy)₃ nas matrizes PS (a) e PMMA (b). Todas as medidas foram em temperatura constante de 343 K (70°C).



(a)



(b)

Figura 43 - Relaxação do sinal de RPE dos compostos Flrpic (quadrado) e Ir(ppy)₃ (círculo) na matriz de PS (a) e na matriz de PMMA (b).

Como pode ser visto na Figura 43(a) é observado que a queda do sinal dos compostos Flrpic e Ir(ppy)₃ são muito semelhantes, porém no composto Flrpic a saturação é mais rapidamente atingida. Na Figura 42(b) nota-se que a queda de sistema contendo Ir(ppy)₃ é mais acentuada que no sistema contendo Flrpic, o que sugere uma maior estabilidade do defeito deste composto (Flrpic) em PMMA.

5.5 - Simulação do espectro de RPE

Visando avaliar as características intrínsecas do espectro de RPE das amostras, simulações preliminares do espectro foram realizadas para a Amostra 4 (Flrpic+PMMA) na temperatura de 77 K e 300 K. Como ilustrado nas Figuras 25, 32, 33 e 39(a) e (b) os espectros das amostras 1, 3, 4, 6 e 7 são similares, sendo interessante realizar a simulação de pelo menos um deles. A Amostra 4 foi a que apresentou menor ruído no espectro e por isso foi simulada.

A simulação foi realizada com o auxílio do pacote EasySpin 4.0^[55] implementado no pacote computacional MATLAB (MathWorks, Inc). Para a simulação do espectro utilizou-se a função *chilli* para temperatura de 77 K e *garlic* para a temperatura de ~300 K.

A função *chilli* permite a simulação do espectro de RPE de sistemas contendo um elétron desemparelhado e um ou mais núcleos no regime “*slow-motion*”. Trata-se de uma forma de simular um espectro intermediário entre o espectro de pó (cristalino) e de solução. Por outro lado, a função *garlic* visa simular espectros de RPE isotrópicos ou no regime “*fast motion*”^[55,56].

A Figura 44 apresenta o resultado da simulação e a Tabela 7 resume os parâmetros empregados.

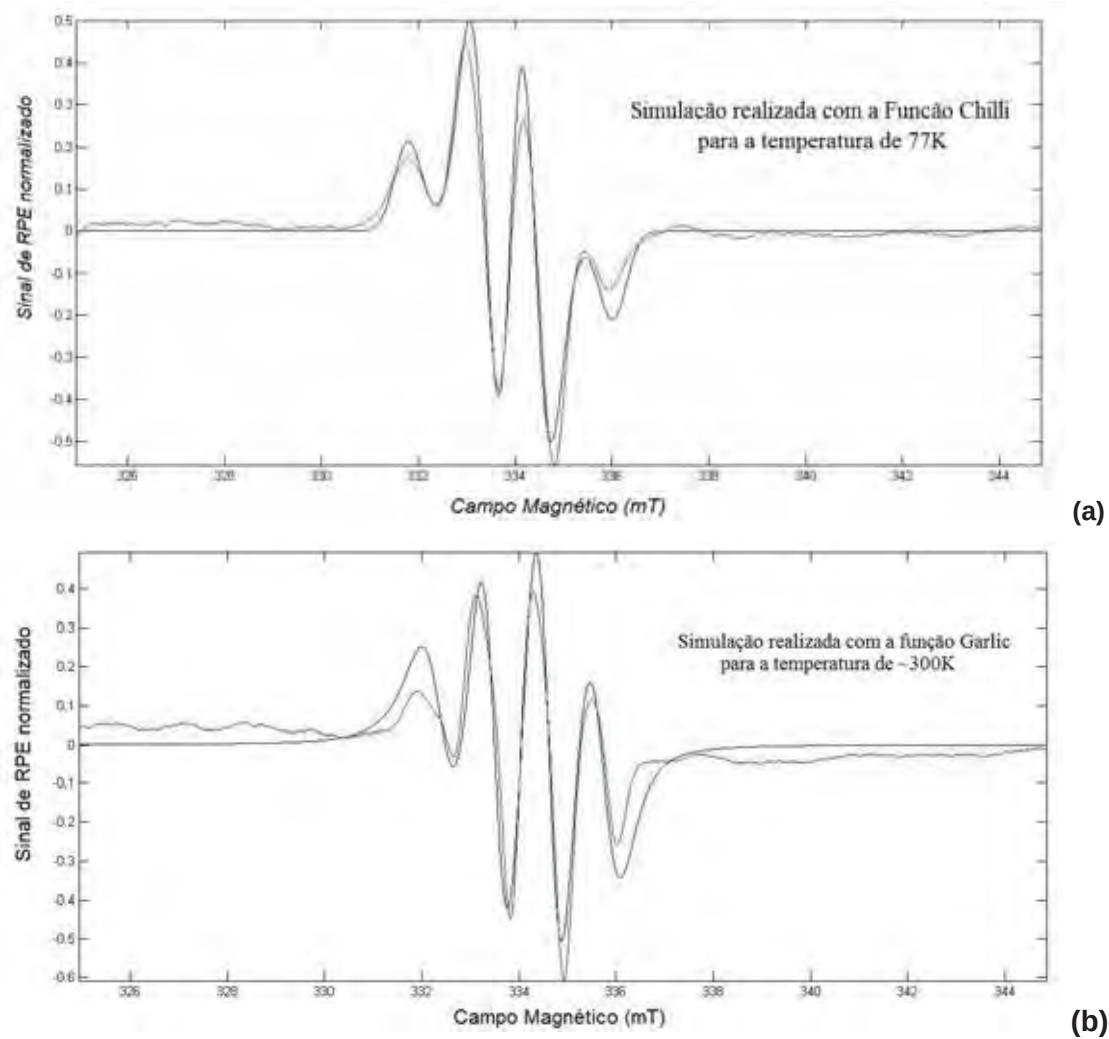


Figura 44 - Simulação do sinal de RPE do composto Flrpic em PMMA na temperatura de 77 K (a) e na temperatura de ~300 K(b). Em verde espectros experimentais e em azul os simulados.

Tabela 7 - Parâmetros empregados na simulação do espectro de RPE

Parâmetros		77 K	~300 K
Fator g	g_{xx}	2,0066	2,0066
	g_{yy}	2,0066	2,0066
	g_{zz}	2,0066	2,0070
Constante hiperfina [A] (mT)	A_{xx}	0,42	0,61
	A_{yy}	0,42	0,61
	A_{zz}	1,42	2,14
Tempo de correlação (s)		1×10^{-6}	$4,5 \times 10^{-9}$
Largura de linha (mT)		0,65	0,50

Vale ressaltar que os dados obtidos dizem respeito a uma simulação preliminar, de modo que um maior refinamento é necessário a fim de se obter parâmetros otimizados que permitam a interpretação física do espectro. Contudo, pode-se perceber que o espectro à ~300 K aparentemente apresenta características de solução, principalmente relacionada a anisotropia dos picos externos e tempo de correlação. O fator g apresenta-se bastante isotrópico, enquanto que uma alta anisotropia uniaxial é observada para as interações hiperfinas.

No espectro relativo à 77 K nota-se também um comportamento de fator g e constantes hiperfinas semelhantes, contudo nota-se uma menor assimetria na constante hiperfina A.

5.6 - Sumário dos resultados obtidos

Na Tabela 8 são sumarizados os dados obtidos do espectro de RPE das diferentes amostras estudadas: *i)* amplitude total do sinal (Δy_{pp}), *ii)* fator g e *iii)* largura média das hiperfinas relativas ao átomo de Iridio (B). O valor de Δy_{pp} foi obtido da amplitude de pico a pico do sinal (relativo às hiperfinas centrais do espectro) da amostra recém preparada após a foto-excitação de 300 s, sendo

normalizado pela massa da amostra e ganho do sinal; o valor do fator-g foi estimado tomando-se a posição central do espectro corrigida pelos marcadores; A foi estimado medindo-se a separação média entre as hiperfinas do espectro.

Tabela 8 - Análise de RPE das amostras em estudo.

Amostra	Δy_{pp}	Fator g	A (mT)
Flrpic+TCNB+PS*	7733	2,0064	1,15
Flrpic	453	2,0099	1,31
Ir(ppy) ₃	-	-	-
TCNB	751	2,0067	<0,48
PFO	-	-	-
PS	-	-	-
PMMA	-	-	-
Flrpic+TCNB	1498	2,008	1,13
Flrpic+PS	18977	2,0065	1,19
Flrpic+PMMA	38724	2,0067	1,19
Flrpic+PFO	1978	2,0074	1,19
Ir(ppy) ₃ +PS	40483	2,0066	1,18
Ir(ppy) ₃ +PMMA	36835	2,0067	1,19
Ir(ppy) ₃ +PFO	-	-	-

* nesta amostra foram realizadas medidas da queda do sinal em função do tempo em diferentes temperaturas.

Na Amostra 1 (Flrpic+TCNB+PS) a análise da amplitude do sinal não pode ser considerada, pois a mesma foi submetida a estudos de foto-excitação em razão de sua amplitude. Na Amostra 8 (Ir(ppy)₃+PFO), nenhum sinal apreciável pode ser observado, mesmo após a iluminação.

As amplitudes do sinal dos compostos Flrpic e TCNB puros, da Amostra 2 (Flrpic+TCNB) e da Amostra 5 (Flrpic+PFO) estão na mesma ordem de grandeza. Contudo, as medidas considerando apenas a inserção das matrizes poliméricas PS e PMMA, tanto no Flrpic como no Ir(ppy)₃, mostram que o sinal aumenta consideravelmente.

A partir dos dados do fator g , pode-se notar que a presença das matrizes poliméricas, assim como do TCNB, altera apreciavelmente a posição do campo ressonante do Flrpic (2,0099), o que sugere que o ambiente químico é alterado nas dispersões. Observa-se ainda que as inserções destas matrizes promovem, de modo geral, a diminuição da largura média das hiperfinas do átomo de Irídio, indicando o aumento da distância do centro paramagnético ao centro metálico.

6 - Discussão

As medidas de RPE das Amostras 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7 apresentam no espectro uma clara interação hiperfina do átomo de Irídio. Isso sugere, num primeiro momento, que os sinais estão associados aos compostos organometálicos presentes nas amostras. Tal hipótese é reforçada por dados de absorção óptica e fotoluminescência, assim como pela análise de RPE dos compostos puros, os quais evidenciam que espécies foto-excitadas (éxcitons)^[51] são geradas sobre os compostos organometálicos (Flrpic e Ir(ppy)_3) após exposição a luz ultravioleta. Tal excitação aparentemente está relacionada à formação de centros paramagnéticos, os quais se situariam próximos ao átomo de Irídio, explicando as interações hiperfinas observadas.

Hiperfinas de centro paramagnéticos localizados sobre átomos de Irídio são geralmente de valores bastante elevados (aproximadamente 4,2 mT)^[42]. Porém os resultados obtidos nos complexos organometálicos estudados mostram um valor consideravelmente menor (cerca de 1,19 mT). Tal resultado sugere que o centro paramagnético responsável pelo sinal se encontra nas proximidades do átomo de Irídio, possivelmente em um de seus ligantes.

Outra característica relevante nos sinais de RPE obtidos é a diferença da largura e da intensidade das hiperfinas internas e externas do espectro. A diferença de intensidade entre as hiperfinas pode estar associada à anisotropia intrínseca do que é evidenciado no espectro a baixa temperatura (aumento das hiperfinas centrais em relação às externas). Contudo mesmo à altas temperaturas (363 K) certa assimetria ainda é observada. É conhecido que

sistemas que apresentam diferentes eixos principais dos tensores g e A mostram picos não uniformemente espaçados e de intensidades assimétricas [57]. Outro fator que poderia estar relacionado à forma do sinal observado é a presença de diferentes isótopos do átomo de Irídio com distintas razões Q/A [44].

Medidas de RPE dos compostos Flrpic e Ir(ppy)_3 puros mostram que, apesar de ambos possuírem o mesmo átomo central, somente o composto Flrpic apresenta um sinal significativo (com as interações hiperfinas do Irídio observáveis).

Este resultado pode ser compreendido pela presença de um dipolo elétrico de maior intensidade no composto Flrpic. De fato este complexo apresenta um de seus ligantes diferentes dos demais, o que confere certa assimetria à molécula. Por outro lado, como observado na Figura 14, a molécula Ir(ppy)_3 é simétrica, de modo que um menor valor de dipolo é esperado. A presença de um dipolo elétrico maior poderia explicar a dissociação do éxciton fotogerado e a consequente resposta da ressonância. Tal efeito é compatível com processos de transferência de carga metal ligante (TCML) [18,19,31,36,37,58] em compostos organometálicos. Neste sentido, a presença de um dipolo elétrico apreciável na molécula estabilizaria a separação de cargas, o que não seria esperado no Ir(ppy)_3 .

Apesar do sinal de RPE não ser observado inicialmente no Ir(ppy)_3 puro, um sinal de grande intensidade é obtido após a inserção da matriz PS e PMMA. De forma geral, nota-se que a inserção de matrizes promovem um aumento significativo do sinal observado, o que sugere um possível processo de transferência/estabilização de cargas entre os compostos. A hipótese de transferência de carga mostra-se razoável, em princípio, para o sistema Flrpic+TCNB+PS, uma vez que o TCNB é um conhecido aceitador-doador de elétrons [25].

Neste sentido, dois possíveis mecanismos de transferência de carga poderiam ser, *a priori*, propostos: i) Formação de éxcitons no Flrpic, seguido de transferência eletrônica para TCNB, sendo o sinal a sobreposição de sinais de espécies aniônicas de TCNB e catiônicas do Flrpic. ii) Formação de éxcitons no Flrpic com posterior transferência eletrônica de espécies aniônicas de TCNB

(presentes na amostra) para o Flrpic, formando espécies aniônicas do Flrpic, responsáveis pelo sinal. A ilustração do processo é mostrada na Figura 45.

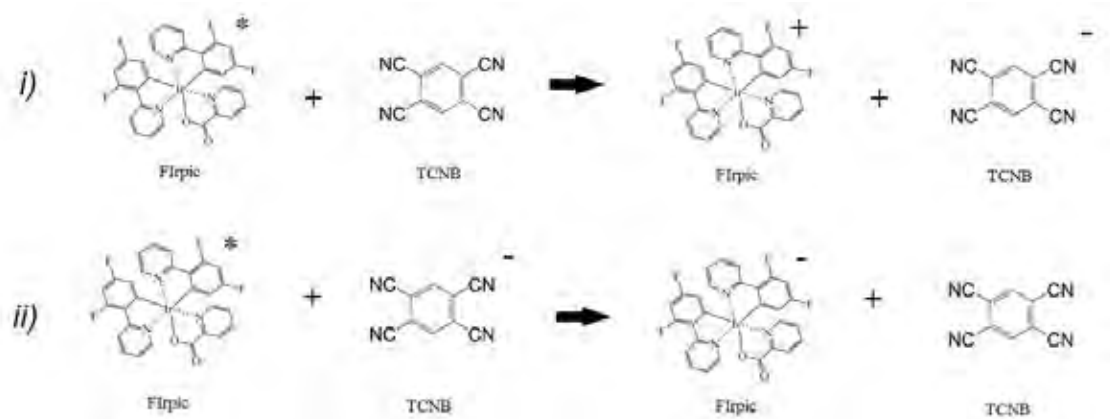


Figura 45 - Esquema do mecanismo proposto.

Em ambos os casos a matriz polimérica teria um papel secundário na origem do sinal. Porém tais suposições estão em desacordo com os resultados obtidos para as demais amostras, onde um sinal apreciável pôde ser observado, mesmo na ausência do TCNB, o que sugere que este não contribui significativamente no efeito. Tal fato é reforçado pelos dados obtidos para a Amostra 2 (Flrpic+TCNB), onde apenas um ligeiro aumento do sinal é observado em comparação ao Flrpic puro.

Por outro lado, um aumento significativo da intensidade do sinal é observado nas dispersões dos compostos organometálicos em polímeros. De forma geral, tem sido proposto que a adição de matrizes poliméricas em complexos organometálicos promove fortes alterações no sinal de RPE, inclusive influenciando em ECMs desses sistemas^[54]. Estas matrizes teriam um papel de solventes no estado sólido, promovendo a dispersão homogênea do composto e dificultando possíveis interações spin-órbita intermoleculares^[20].

Visando avaliar o grau de dispersão dos compostos nas diferentes matrizes uma análise da proporção molar dos compostos foi realizada. A Tabela 9 apresenta uma estimativa do número de moléculas de complexos metálicos por monômero do polímero.

Tabela 9 - Estimativa do número de moléculas por monômero

Amostra	Estimativa do grau de
	dispersão (moléculas/monomero)
Flrpic+PFO	0,747
Flrpic+PS	0,208
Flrpic+PMMA	0,018
Ir(ppy) ₃ +PFO	0,006
Ir(ppy) ₃ +PS	0,019
Ir(ppy) ₃ +PMMA	0,018

Os dados apresentados na Tabela 9 evidenciam que uma melhor dispersão é observada na matriz PMMA para o composto Flrpic. Tal resultado pode sugerir que uma maior dispersão promove o aumento do sinal de RPE, o que pode estar relacionado à redução das intensidades das interações intermoleculares do composto. O que poderia explicar a baixa intensidade do sinal observada para a dispersão em PFO (menor dispersão).

Contudo, tal relação não é observada no complexo Ir(ppy)₃. Neste caso, uma maior dispersão é obtida na matriz PFO em comparação com a matriz PS e PMMA. Na amostra Ir(ppy)₃+PFO, nenhum aumento significativo do sinal pôde ser claramente observado (inclusive a interação hiperfina do átomo de Irídio). O que sugere que a dispersão não constitui um fator primordial no efeito.

Considerando a possibilidade do efeito estar relacionado a processos de TCML, uma característica relevante a ser considerada, a cerca da influência das matrizes poliméricas, é a constante dielétrica. A matriz poderia influenciar na constante dielétrica do meio, facilitando ou dificultando processos de transferência/estabilização de cargas. Contudo, dados da literatura mostram que as constantes dielétricas das matrizes PFO, PS e PMMA são 2,6^[59]; 2,5-2,7^[60,61] e 2,3-3,6^[50,60] respectivamente, o que não permite explicar a ausência de sinal na Amostra 8 (Ir(ppy)₃+PFO) e a baixa intensidade referente a Amostra 5 (Flrpic+PFO).

Considerando a hipótese de TCML, é de suma importância relacionar as propriedades eletrônicas e suas possíveis interações entre os compostos organometálicos e as matrizes poliméricas como também a molécula TCNB. A Figura 46 ilustra os níveis de energia de fronteira dos diversos compostos avaliados e na Tabela 10 são mostradas as diferenças entre os seus orbitais de fronteira.

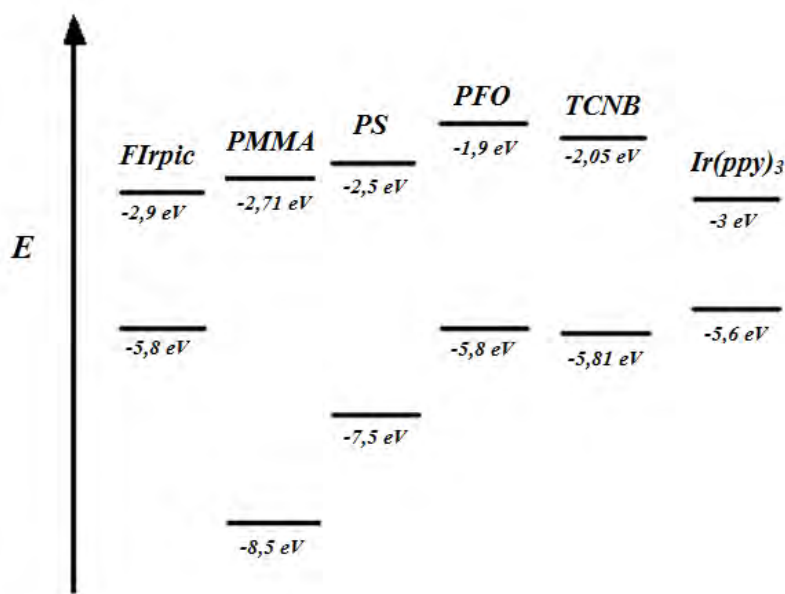


Figura 46 - Esquema dos níveis de energia dos diversos compostos avaliados: $Flrpic^{[15]}$, $PMMA^{[62]}$, $PS^{[63]}$, $PFO^{[29]}$, $TCNB^{[64]}$ e $Ir(ppy)_3^{[65]}$.

Tabela 10 - Diferença entre os orbitais de fronteira entre os compostos estudados.

Diferença de energia		$\Delta E_i = \Delta E_{i(\text{complexo})} - \Delta E_{i(\text{Matriz})}$			
Complexo	Níveis	PS	PFO	TCNB	PMMA
Flrpic	ΔE_{LUMO}	0,4 eV	1 eV	0,85 eV	0,19 eV
	ΔE_{HOMO}	1,7 eV	0 eV	0,01 eV	2,7 eV
Ir(ppy) ₃	ΔE_{LUMO}	0,5 eV	1,1 eV	0,95 eV	0,29 eV
	ΔE_{HOMO}	1,9 eV	0,2 eV	0,21 eV	2,9 eV

Como se pode observar na Tabela 10 e na Figura 46, diferenças de energias relativamente altas são observadas entre os níveis. As energias de ativação obtida da análise da dependência do sinal de RPE dos compostos organometálicos, em diferentes materiais, são compatíveis com as diferenças

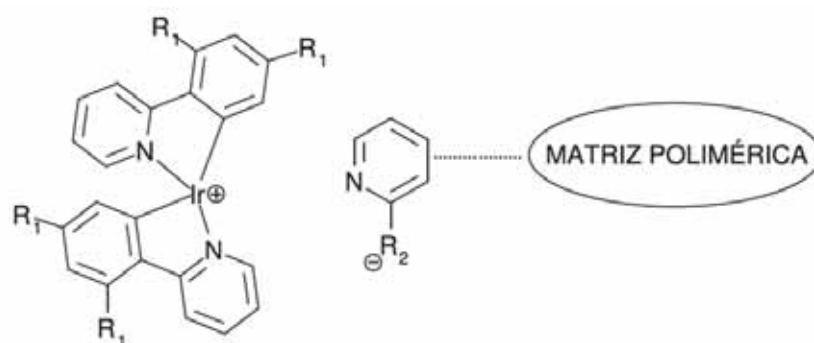
de energia ΔE_{LUMO} entre os compostos. Isto poderia sugerir que a queda do sinal pode estar associada a processos de transferência de cargas entre o complexo excitado e a matriz.

As diferenças de energias poderiam facilitar/difícultar as transferências de cargas, por exemplo, a maior diferença de energia ΔE_{LUMO} poderia explicar o baixo sinal obtido na dispersão do Irpic na matriz PFO e na molécula TCNB em comparação com as matrizes PS e PMMA. O mesmo processo pode ser considerado no composto Ir(ppy)_3 .

Porém nota-se que a disposição dos níveis facilita o aprisionamento de éxcitons sobre o complexo metálico, o que reforça a hipótese de TCML nos compostos. Pela análise das ΔE_{HOMO} e ΔE_{LUMO} o aprisionamento é mais efetivo nas matrizes PS e PMMA do que a matriz PFO e a molécula TCNB.

Após a foto-excitação, processos de TCML podem ocorrer, promovendo uma separação transitória de carga nos complexos metálicos. Aparentemente esta separação de carga é parcialmente estabilizada pelo dipolo do Irpic, o que explicaria a observação do sinal de RPE para este composto puro. Com a inserção da matriz, promove-se a alteração da constante dielétrica ao redor da molécula e juntamente com a disposição dos níveis de energia podem facilitar o confinamento dos éxcitons nos compostos organometálicos.

Sabe-se que as espécies carregadas formadas pela TCML são bastante instáveis, de modo que possíveis alterações estruturais e/ou quebras de ligações podem eventualmente ocorrer promovendo a formação de defeitos estruturais nos compostos^[19,18,31,36,58] (ver Figura 5). Os resultados sugerem que estes defeitos podem ser estabilizados pela matriz, por uma atração puramente física. O ligante aniônico, proveniente da “quebra estrutural” do composto, formaria uma ligação através da atração eletrostática com pólarons positivos presentes na matriz estabilizando a separação de cargas. Neste sentido, o elétron desemparelhado no composto organometálico resultaria no sinal de RPE observado. Considerando esta hipótese, a energia de ativação obtida ($\sim 0,6$ eV) estaria associada à energia de atração eletrostática entre a matriz e o ligante aniônico, com uma distância de aproximadamente 0,85 nm (considerando uma constante dielétrica média de 2,7). A Figura 47 ilustra o mecanismo acima delineado.



$R_1 = \text{F}$ (Flrpic) ou H ($\text{Ir}(\text{ppy})_3$)

$R_2 = \text{CO}_2$ (Flrpic) ou Fenil ($\text{Ir}(\text{ppy})_3$)

Figura 47 - Mecanismo proposto para separação/estabilização de cargas em complexos contendo átomos de Irídio em matrizes poliméricas.

Tal hipótese esta em concordância com a ausência de sinais em PFO e TCNB. Os baixos valores de ΔE_{HOMO} facilitariam a difusão de buracos para estas matrizes, o que perturbaria a estabilidade do complexo formado e extinguiria o efeito. Também permite compreender o fato dos dois complexos organometálicos possuírem sinais bastantes similares (Figuras 42 (a) e (b)), uma vez que o centro paramagnético é praticamente igual (diferenciando-se pela presença dos átomos de Flúor, responsáveis por eventuais discrepâncias).

7 - Conclusões

Neste trabalho avaliou-se os sinais de RPE dos complexos metálicos Flrpic e $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ puros e dispersos em diferentes matrizes poliméricas.

Um sinal de RPE relativamente baixo é obtido para o composto Flrpic puro com uma forte interação hiperfina do átomo de irídio. Por outro lado, nenhum sinal apreciável pôde ser detectado no composto $\text{Ir}(\text{ppy})_3$, o que sugere que a assimetria da molécula Flrpic facilita a formação de defeitos paramagnéticos.

De modo geral, a inserção de matrizes poliméricas promove um aumento significativo da intensidade do sinal em ambos os complexos (com exceção para a matriz PFO e TCNB). Tal fato não pode ser compreendido considerando-se dados de dispersão dos complexos e constantes dielétricas das matrizes.

Dados de absorção e emissão óptica dos compostos evidenciam que espécies excitadas são inicialmente fotogeradas nos complexos metálicos, promovendo a posterior formação de centros paramagnéticos, próximos ao átomo de Irídio. A análise dos níveis de energia dos compostos sugere o aprisionamento de éxcitons nestes complexos, os quais estão associados a processos de TCML.

Processos de TCML induzem a formação de defeitos estruturais, (descomplexação de ligantes) estabilizados eletrostaticamente pelas matrizes. O sinal de RPE pode ser atribuído a fragmentos catiônicos dos compostos organometálicos resultantes.

A análise da energia de ativação sugere uma energia média de interação eletrostática de $\sim 0,6$ eV entre o ligante e as matrizes, o que promove a estabilização do sinal. A restauração da estrutura inicial por agitação térmica seria responsável pela queda do sinal de RPE na ausência de iluminação.

8 - Contribuições deste trabalho para a área de conhecimento

O curto tempo de vida de dispositivos emissores de luz baseados em materiais organometálicos, ainda é a maior limitação para uma ampla aplicação desta promissora tecnologia. Para otimizar o tempo de vida é essencial compreender as formas envolvidas no processo de degradação. Portanto a principal contribuição deste trabalho foi o mecanismo proposto para os processos que envolvem a degradação dos compostos organometálicos Flrpic e Ir(ppy)_3 , assim como entender a influência de defeitos fotogerados nas propriedades físicas e químicas destes materiais.

9 - Referências Bibliográficas

- [1] HOSSEINI, A. R.; WONG, M. H.; SHEN, Y.; MALLIARAS, G. G. Charge injection in doped organic semiconductors. **Journal of Applied Physics**, v. 97, p. 023705, 2005.
- [2] MUNTWILER, M.; YANG, Q.; ZHU, X.-Y. Exciton dynamics at interfaces of organic semiconductors. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 174, n. 1-3, p. 116–124, ago 2009.
- [3] SEGURA, J. L. The chemistry of electroluminescent organic materials. **Acta Polymerica**, v. 49, n. 7, p. 319–344, jul 1998.
- [4] D'ANDRADE, B. W.; BROOKS, J.; ADAMOVICH, V.; THOMPSON, M. E.; FORREST, S. R. White Light Emission Using Triplet Excimers in Electrophosphorescent Organic Light-Emitting Devices. **Advanced Materials**, v. 14, n. 15, p. 1032, 5 ago 2002.
- [5] KAWAMURA, Y.; GOUSHI, K.; BROOKS, JASON; *et al.* 100% phosphorescence quantum efficiency of Ir(III) complexes in organic semiconductor films. **Applied Physics Letters**, v. 86, n. 7, p. 071104, 2005.
- [6] YOUNG KWAN KIM, J. C.; CHAN IM, J. A. Different Energy Transfer Behaviors of Poly(9-Vinylcabazole) and Polyfluorene Derivative Thin Films upon Doping with Triplet Emitters. v. 47, p. 1028–1034, dez 2005.
- [7] RAUSCH, A. F.; THOMPSON, MARK E.; YERSIN, H. Matrix Effects on the Triplet State of the OLED Emitter Ir(4,6-dFppy) 2 (pic) (FIrp-pic): Investigations by High-Resolution Optical Spectroscopy. **Inorganic Chemistry**, v. 48, p. 1928–1937, 2 mar 2009.
- [8] RAUSCH, A. F.; THOMPSON, MARK E.; YERSIN, H. Blue Light Emitting Ir(III) Compounds for OLEDs - New Insights into Ancillary Ligand Effects on the Emitting Triplet State. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 113, p. 5927–5932, 21 maio 2009.
- [9] TANAKA, I.; TABATA, Y.; TOKITO, S. Energy-transfer and light-emission mechanism of blue phosphorescent molecules in guest-host systems. **Chemical Physics Letters**, v. 400, p. 86–89, dez 2004.
- [10] ENDO, A.; SUZUKI, K.; YOSHIHARA, T. *et al.* Measurement of photoluminescence efficiency of Ir(III) phenylpyridine derivatives in solution and

- solid-state films. **Chemical Physics Letters**, v. 460, p. 155–157, jul 2008.
- [11] SEO, J.; KIM, Y.; HA, Y. Efficient blue-green organic light-emitting diodes based on heteroleptic tris-cyclometalated iridium(III) complexes. **Thin Solid Films**, v. 517, p. 1807–1810, 1 jan 2009.
- [12] SU, Z.; LI, W.; CHE, G. *et al.* Enhanced electrophosphorescence of copper complex based devices by codoping an iridium complex. **Applied Physics Letters**, v. 90, p. 143505, 2007.
- [13] FINKENZELLER, W. .; YERSIN, H. Emission of Ir(ppy)₃. Temperature dependence, decay dynamics, and magnetic field properties. **Chemical Physics Letters**, v. 377, p. 299–305, ago 2003.
- [14] YEH, Y.-S.; CHENG, Y.-M.; CHOU, P.-T. *et al.* A New Family of Homoleptic Ir(III) Complexes: Tris-Pyridyl Azolate Derivatives with Dual Phosphorescence. **ChemPhysChem**, v. 7, p. 2294–2297, 13 nov 2006.
- [15] ADAMOVICH, V. I.; CORDERO, S. R.; DJUROVICH, P. I. *et al.* New charge-carrier blocking materials for high efficiency OLEDs. **Organic Electronics**, v. 4, p. 77–87, set 2003.
- [16] TSUBOI, T.; MURAYAMA, H.; YEH, S.; CHEN, C. Energy transfer between organic fluorescent CBP host and blue phosphorescent FIrpic and FIrN4 guests. **Optical Materials**, v. 29, p. 1299–1304, jul 2007.
- [17] JØRGENSEN, M.; NORRMAN, K.; KREBS, F. C. Stability/degradation of polymer solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 92, n. 7, p. 686–714, jul 2008.
- [18] MORAES, I. R. DE; SCHOLZ, S.; LÜSSEM, B.; LEO, K. Role of oxygen-bonds in the degradation process of phosphorescent organic light emitting diodes. **Applied Physics Letters**, v. 99, p. 053302, 2011.
- [19] MORAES, I. R. DE; SCHOLZ, S.; LÜSSEM, B.; LEO, K. 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, p. 341–347, fev 2011.
- [20] HU, B.; YAN, L.; SHAO, M. Magnetic-Field Effects in Organic Semiconducting Materials and Devices. **Advanced Materials**, v. 21, p. 1500–1516, 20 abr 2009.
- [21] WU, Y.; XU, Z.; HU, B.; HOWE, J. Tuning magnetoresistance and magnetic-field-dependent electroluminescence through mixing a strong-spin-

orbital-coupling molecule and a weak-spin-orbital-coupling polymer. **Physical Review B**, v. 75, jan 2007.

[22] KALINOWSKI, J.; COCCHI, M.; VIRGILI, D.; MARCO, P. DI; FATTORI, V. Magnetic field effects on emission and current in Alq3-based electroluminescent diodes. **Chemical Physics Letters**, v. 380, n. 5-6, p. 710–715, out 2003.

[23] KALINOWSKI, J.; COCCHI, M.; VIRGILI, D.; FATTORI, V.; MARCO, P. DI. Magnetic field effects on organic electrophosphorescence. **Physical Review B**, v. 70, n. 20, nov 2004.

[24] WU, Y.; HU, B. Metal electrode effects on spin-orbital coupling and magnetoresistance in organic semiconductor devices. **Applied Physics Letters**, v. 89, p. 203510, 2006.

[25] IWATA, S.; TANAKA, J.; NAGAKURA, S. Molecular Complexes between 1,2,4,5-Tetracyanobenzene and Some Aromatic Electron Donors. **Journal of the American Chemical Society**, v. 88, p. 894–902, 5 mar 1966.

[26] ANTHONY, J. E.; FACCHETTI, A.; HEENEY, M.; MARDER, S. R.; ZHAN, X. n-Type Organic Semiconductors in Organic Electronics. **Advanced Materials**, v. 22, n. 34, p. 3876–3892, 8 set 2010.

[27] DIMITRAKOPOULOS, C. D.; MALENFANT, P. R. L. Organic Thin Film Transistors for Large Area Electronics. **Advanced Materials**, v. 14, p. 99–117, 16 jan 2002.

[28] COROPCEANU, V.; CORNIL, J.; SILVA FILHO, D. A. DA; *et al.* Charge Transport in Organic Semiconductors. **Chemical Reviews**, v. 107, p. 926–952, abr 2007.

[29] CHOULIS, S. A.; CHOONG, V.-E.; PATWARDHAN, A.; MATHAI, M. K.; SO, F. Interface Modification to Improve Hole-Injection Properties in Organic Electronic Devices. **Advanced Functional Materials**, v. 16, p. 1075–1080, 19 maio 2006.

[30] SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; GOMES, M. A. B. **Química inorgânica**. Porto Alegre: Bookman, 2003.

[31] TINKER, L. L.; MCDANIEL, N. D.; CURTIN, P. N. *et al.* Visible Light Induced Catalytic Water Reduction without an Electron Relay. **Chemistry - A European Journal**, v. 13, n. 31, p. 8726–8732, 26 out 2007.

[32] NAMDAS, E. B.; RUSECKAS, A.; SAMUEL, I. D. W.; LO, S.-C.; BURN, P. L. Photophysics of Fac-Tris(2-Phenylpyridine) Iridium(III) Cored

Electroluminescent Dendrimers in Solution and Films. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 5, p. 1570–1577, fev 2004.

[33] P. Y. LIU H. H. SHI; ZHAO, F. L.; F. CAO, J. R. L. L.; X. ZHOU, J. G. S.; N. S. XU. Energy Transfer in Phosphorescent Dye Doped Polymer Thin Films. **Journal of the Korean Physical Society**, p. S66»S69, maio 2005.

[34] JIANG, C.; YANG, W.; PENG, J.; XIAO, S.; CAO, Y. High-Efficiency, Saturated Red-Phosphorescent Polymer Light-Emitting Diodes Based on Conjugated and Non-Conjugated Polymers Doped with an Ir Complex. **Advanced Materials**, v. 16, n. 6, p. 537–541, 18 mar 2004.

[35] KONDAKOV, D. Y. Role of chemical reactions of arylamine hole transport materials in operational degradation of organic light-emitting diodes. **Journal of Applied Physics**, v. 104, p. 084520, 2008.

[36] SCHOLZ, S.; LÜSSEM, B.; LEO, K. Chemical changes on the green emitter tris(8-hydroxy-quinolinato)aluminum during device aging of p-i-n-structured organic light emitting diodes. **Applied Physics Letters**, v. 95, p. 183309, 2009.

[37] KONDAKOV, D. Y.; LENHART, W. C.; NICHOLS, W. F. Operational degradation of organic light-emitting diodes: Mechanism and identification of chemical products. **Journal of Applied Physics**, v. 101, p. 024512, 2007.

[38] SIVASUBRAMANIAM, V.; BRODKORB, F.; HANNING, S. *et al.* Investigation of Flrpic in PhOLEDs via LC/MS technique. **Central European Journal of Chemistry**, v. 7, n. 4, p. 836–845, 22 out 2009.

[39] BRUSTOLON, M. **Electron paramagnetic spectroscopy a practitioner's toolkit**. Hoboken, NJ :: Wiley,, 2009.

[40] JORGE ANTONIO GÓMEZ LUNA. **Estudo de dispositivos eletrônicos e opto-eletrônicos a base de semicondutores orgânicos utilizando a Ressonância Magnética Detectada Eletricamente**. RIBEIRÃO PRETO - SP: USP, 2009.

[41] WEIL, J. **Electron paramagnetic resonance**. Second edition. ed. Hoboken N.J.: Wiley-Interscience, 2007.

[42] GAITE, J. M.; RAGER, H. Electron paramagnetic resonance study of iridium in forsterite. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 30, n. 10, p. 628–630, 1 out 2003.

[43] MURAKAWA, K.; SUWA, S. Hyperfine Structure in the Spectra of Iridium

- and Osmium. **Physical Review**, v. 87, n. 6, p. 1048–1049, set 1952.
- [44] RAIZMAN, A.; SUSS, J.; LOW, W. Quadrupole interaction and static Jahn-Teller effect in the EPR spectra of Ir^{2+} in MgO and CaO. **Physical Review B**, v. 15, n. 11, p. 5184–5196, jun 1977.
- [45] KRINICHNYI, V. I. 2-mm Waveband electron paramagnetic resonance spectroscopy of conducting polymers. **Synthetic Metals**, v. 108, n. 3, p. 173–222, fev 2000.
- [46] GRAEFF, C.; STUTZMANN, M.; BRANDT, M. Spin-dependent photoconductivity in hydrogenated amorphous germanium and silicon-germanium alloys. **Physical Review B**, v. 49, n. 16, p. 11028–11034, abr 1994.
- [47] LOBERT, M.; BANDMANN, H.; BURKERT, U. *et al.* Dynamics in Host-Guest Complexes of Molecular Tweezers and Clips. **Chemistry - A European Journal**, v. 12, p. 1629–1641, 8 fev 2006.
- [48] MANAKO, S.; FUJITA, J.; OCHIAI, Y.; NOMURA, E.; MATSUI, S. Nanometer-Scale Patterning of Polystyrene Resists in Low-Voltage Electron Beam Lithography. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 36, p. 7773–7776, 30 dez 1997.
- [49] VEHSE, M.; LIU, B.; EDMAN, L.; BAZAN, G. C.; HEEGER, A. J. Light Amplification by Optical Excitation of a Chemical Defect in a Conjugated Polymer. **Advanced Materials**, v. 16, p. 1001–1004, 17 jun 2004.
- [50] HUANG, T.-S.; SU, Y.-K.; WANG, P.-C. Poly(methyl methacrylate) Dielectric Material Applied in Organic Thin Film Transistors. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 47, n. 4, p. 3185–3188, 25 abr 2008.
- [51] KALINOWSKI, J. Excimers and exciplexes in organic electroluminescence. v. 27, n. 3, p. 735–756, 2009.
- [52] SHIGEMORI, K.; MINO, H.; KAWAMORI, A. pH and Temperature Dependence of Tyrosine $\text{Z}^{\bullet}$ Decay Kinetics in Tris-Treated PSII Particles Studied by Time-Resolved EPR. **Plant and Cell Physiology**, v. 38, n. 9, p. 1007–1011, 1 jan 1997.
- [53] MAYLER MARTINS. **SENSORES SÓLIDOS PARA DETECÇÃO DE ÓXIDO NÍTRICO BASEADOS EM CUCURBIT[6]URIL E EM SILOXANO-POLI(OXIPROPILENO)**. BAURU-SP: UNESP, 2011.
- [54] YAN, L.; SHAO, M.; GRAEFF, C. F. O. *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, 2012.

[55] STOLL, S.; SCHWEIGER, A. EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 178, n. 1, p. 42–55, jan 2006.

[56] STEFAN STOLL,; ARTHUR SCHWEIGER. EasySpin: Simulating cw ESR spectra. **Biol. Magn. Reson.**, v. 27, p. 299–321, 2007.

[57] CARPENTER, G. B.; CLARK, G. S.; RIEGER, A. L.; RIEGER, P. H.; SWEIGART, D. A. Dithiolenes revisited: an electron spin resonance study of some five-co-ordinate cobalt complexes and the crystal structures of $[\text{Co}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{CF}_3)_2\}_2\{\text{P}(\text{OPh})_3\}]$ 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, 1994.

[58] WHANG, D. R.; YOU, Y.; KIM, S. H. *et al.* A highly efficient wide-band-gap host material for blue electrophosphorescent light-emitting devices. **Applied Physics Letters**, v. 91, p. 233501, 2007.

[59] CAMPBELL, I. H.; CRONE, B. K. Energy level alignments and photocurrents in crystalline Si/organic semiconductor heterojunction diodes. **Journal of Applied Physics**, v. 106, p. 113704, 2009.

[60] YAN, L.; SHAO, M.; GRAEFF, C. F. O. *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, 2012.

[61] SANG-WOOK LEE; YONG-WOOK KIM; YONG-KWEON KIM. Determination of dielectric constant of dielectric particles using negative dielectrophoresis. p. 241–244, 1996.

[62] UENO, N.; KOBAYASHI, Y.; SEKIGUCHI, T. *et al.* Valence bands of poly(methylmethacrylate) and photoion emission in vacuum ultraviolet region. **Journal of Applied Physics**, v. 72, n. 11, p. 5423, 1992.

[63] LIU, Y.-X.; SUMMERS, M. A.; SCULLY, S. R.; MCGEHEE, M. D. Resonance energy transfer from organic chromophores to fullerene molecules. **Journal of Applied Physics**, v. 99, p. 093521, 2006.

[64] UEDA, T.; FUJISAWA, R.; FUKUMURA, H.; ITAYA, A.; MASUHARA, H. Electronic Structure and Dynamics of Ionic Species in Thin Poly(N-vinylcarbazole) Films Doped with Some Electron Acceptors As Revealed by

Transient Absorption Spectroscopy. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 99, p. 3629–3635, mar 1995.

[65] HOFBECK, T.; YERSIN, HARTMUT. The Triplet State of fac-Ir(ppy)
3. **Inorganic Chemistry**, v. 49, p. 9290–9299, 18 out 2010.