

EFEITOS DA TEMPERATURA NOS ESPECTROS RAMAN DOS POLÍMEROS CONDUTORES PEDOT E MEH-PPV

Alvaro C. C. Barra^a, Thaeny C. Amaral^a e Celly M. S. Izumi^{a,*}

^aDepartamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, 36036-900 Juiz de Fora – MG, Brasil

Recebido em 29/05/2019; aceito em 30/07/2019; publicado na web em 21/10/2019

TEMPERATURE EFFECTS ON RAMAN SPECTRA OF PEDOT AND MEH-PPV CONDUCTING POLYMERS. The present work shows the temperature dependence of the Raman spectra of two conjugated polymers: poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] (MEH-PPV) and poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS). *In situ* resonance Raman spectra of PEDOT from 77 to 423 K at 633 nm and of MEH-PPV from 77 to 473 K at 785 nm suggest that, for both polymers, as the temperature increases there is a decrease in the chain conjugation length. Raman bands of PEDOT assigned to the $\nu_{\text{sim}} C_{\alpha}-C_{\beta}$ are the most sensitive to temperature while bands due to oxyethylene rings do not show significant shifts in this temperature range. Raman and FT-IR spectra of MEH-PPV recorded above the thermal decomposition temperature provide some insights about the thermal degradation.

Keywords: Raman spectroscopy; MEH-PPV; PEDOT; *in situ* Raman, conducting polymer.

INTRODUÇÃO

Os polímeros condutores são materiais promissores, pois oferecem a possibilidade de obtenção de uma nova geração de materiais que apresentam as propriedades elétricas e ópticas de metais ou semicondutores juntamente com as propriedades mecânicas e de processamento dos materiais poliméricos. Dentro desse contexto, os polímeros condutores apresentam potencial aplicação tecnológica em baterias, dispositivos eletrocromáticos, coberturas antiestáticas, catalisadores, sensores, proteção contra corrosão e membranas de troca iônica.^{1,2}

Os politiofenos são uma importante classe de polímeros condutores, sendo o poli(3,4-etilenodioxitiófenos), (PEDOT),^{3,4} que tem a estrutura mostrada na Figura 1, um dos mais empregados dentro dessa classe. O PEDOT foi idealizado para evitar os indesejados acoplamentos $\alpha-\beta'$ e $\beta-\beta'$ durante a polimerização;⁵ em contrapartida, o PEDOT apresenta baixa solubilidade em água, o que dificulta a processabilidade. Por outro lado, a combinação do PEDOT com o dopante poli(estirenosulfonato) (PSS), estrutura apresentada na Figura 1, um polieletrólito solúvel em água, resulta em uma dispersão aquosa (PEDOT:PSS) com excelente resistência ao ar, e com boas propriedades formadoras de filme com alta estabilidade.³⁻⁶

O poli(*p*-fenilenovinileno) (PPV) é um dos polímeros conjugados luminescentes mais estudados desde que, em 1990, descobriu-se que é possível usar o PPV como elemento emissor em um OLED (diodo emissor de luz orgânico) devido a suas propriedades de eletroluminescência.^{7,8} Uma grande dificuldade na aplicabilidade desse polímero consiste em sua baixa solubilidade em solventes orgânicos, assim como ocorre com a maioria dos materiais conjugados, pois suas cadeias totalmente conjugadas são rígidas, com as interações muito intensas.⁹ Mudanças estruturais têm sido efetuadas na tentativa de melhorar a processabilidade do PPV. Grupos alquil e alcoóxi longos podem ser inseridos à cadeia principal do polímero para diminuir a interação entre as cadeias e aumentar a solubilidade, o que, em princípio, não deve alterar a rigidez da cadeia principal. Um derivado solúvel do PPV é o poli[2-metóxi-5-(2-etilhexilóxi)-1,4-fenileno vinileno] (MEH-PPV), cuja estrutura é mostrada na Figura 1.

As propriedades elétricas e ópticas dos polímeros condutores em geral são dependentes da temperatura, além disso, o processamento destes materiais pode envolver tratamentos térmicos, por isso, o entendimento da relação entre a estrutura e propriedades em função da temperatura é um ponto chave para a aplicação tecnológica destes polímeros. Especificamente, é conhecido que as propriedades ópticas do MEH-PPV dependem da temperatura, onde há um deslocamento hipsocrômico do comprimento de onda máximo de emissão e diminuição de sua intensidade com o aumento de temperatura.¹⁰⁻¹² É reportado na literatura que a microestrutura do PEDOT:PSS está correlacionada com a temperatura e consequentemente com suas propriedades mecânicas e condutividade elétrica.¹³

A espectroscopia Raman é uma importante técnica na caracterização de materiais poliméricos. Uma grande vantagem dessa espectroscopia vibracional é que ela é não-destrutiva e em grande parte dos casos não requer preparação de amostra. Especificamente no estudo de polímeros condutores, pode-se obter informações sobre a estrutura química e composição do polímero, comprimento de conjugação de cadeia e sobre a morfologia e ordem (cristalinidade e alinhamento/orientação das cadeias poliméricas).¹⁴⁻¹⁷ Além do mais, como os polímeros condutores são materiais multicromofóricos, a espectroscopia Raman ressonante permite o estudo isolado de cada um dos cromóforos através da escolha adequada da linha de excitação Raman.

Neste trabalho, investigou-se o efeito da temperatura nos espectros Raman do PEDOT:PSS e do MEH-PPV abaixo da temperatura de decomposição térmica. Além disso, foi possível registrar espectros Raman do MEH-PPV acima de sua temperatura de decomposição e de um produto de decomposição que forneceram alguns elementos para o estudo deste processo.

EXPERIMENTAL

A dispersão aquosa de PEDOT:PSS (1,3 m/m %) (Aldrich) e o MEH-PPV (Mn = 40 – 70 kDa) (Aldrich) foram utilizados sem purificação prévia. A dispersão de PEDOT:PSS foi gotejada sobre slide de vidro e seco sob vácuo em dessecador contendo sílica-gel à temperatura ambiente. O sólido obtido foi armazenado em dessecador e caracterizado através de análise termogravimétrica e espectroscopia Raman.

*e-mail: celly.izumi@ufjf.edu.br

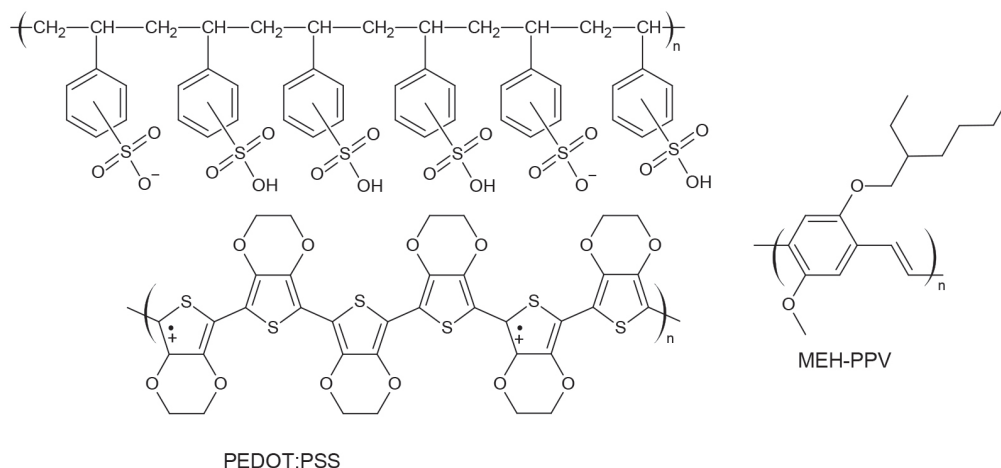


Figura 1. Estrutura do PEDOT:PSS e do MEH-PPV

Os espectros Raman foram registrados em um espectrômetro Raman dispersivo Senterra (Bruker) acoplado a um microscópio óptico Olympus BX-51, Utilizando as linhas laser em 785 e 633 nm. O feixe do laser foi focalizado na amostra utilizando uma lente objetiva de magnificação de 50× (NA = 0,51). Os espectros em diferentes temperaturas foram obtidos utilizando-se o estágio de temperatura controlada Linkam modelo FTIR600. Os ajustes de curva para os espectros Raman foram realizados utilizando o programa GRAMS/AI empregando combinações de funções Gaussianas e Lorentzianas, e os valores para a área, largura e posição das bandas não foram fixados. O número de bandas foi determinado com base nos estudos Raman reportados previamente na literatura para os respectivos polímeros. Foram realizados três espectros em diferentes pontos da amostra para cada temperatura e o ajuste de curva foi realizado para cada um deles.

Os espectros FT-IR foram registrados utilizando o espectrômetro Alpha (Bruker) a partir de dispersões em pastilhas de KBr.

As análises térmicas foram realizadas utilizando o analisador térmico Shimadzu DTG-60 com atmosfera de ar sintético com vazão de 50 mL min⁻¹ e taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

Os espectros de absorção no UV-VIS foram registrados em um espectrômetro Shimadzu UV-1800.

RESULTADOS AND DISCUSSÃO

A curva termogravimétrica (TG/DTG) para o PEDOT:PSS (Figura 1S) realizada sob atmosfera de ar sintético apresenta uma perda de massa de 10 % ($T_{\text{onset}} = 45$ °C e pico DTG em 62°C), devido à liberação de água. A decomposição térmica apresenta um pico DTG em 330 °C com T_{onset} em 285 °C. Esse resultado está de acordo com dados reportados na literatura para o PEDOT e PEDOT:PSS.^{13,18-20} As curvas DSC (calorimetria exploratório diferencial) para o PEDOT:PSS reportadas por Zhou e colaboradores¹³ sugerem que a perda de água é o único evento térmico observado até a temperatura de 220 °C. Dessa forma, foram considerados espectros Raman do PEDOT até uma temperatura de 150 °C (473 K). A curva TG/DTG com atmosfera de ar sintético para o MEH-PPV (Figura 1S) mostra que a decomposição térmica apresenta T_{onset} em 260 °C.

O filme de PEDOT:PSS apresenta uma banda de absorção eletrônica larga que se inicia em ca. de 500 nm e se estende para o infravermelho próximo devido a excitações dos polárons e bipolarons (Figura 2A). Dessa maneira, quando se utiliza a radiação 633 nm para excitação dos espectros Raman, a condição de ressonância com os segmentos oxidados do tipo polaron e bipolaron do PEDOT é satisfeita e observa-se o efeito Raman ressonante.²¹ O espectro Raman ressonante do PEDOT:PSS (Figura 2B) apresenta majoritariamente

as bandas atribuídas ao PEDOT devido ao efeito Raman ressonante e, por isso, as bandas do PSS não são observadas. As principais bandas observadas são: 1567 ($\nu_{\text{assim}} C_{\alpha}-C_{\beta}$), 1530 ($\nu_{\text{assim}} C_{\alpha}-C_{\beta}$), 1426 ($\nu_{\text{sim}} C_{\alpha}-C_{\beta}$), 1365 ($\nu C_{\beta}-C_{\beta}$), 1256 ($\nu C_{\alpha}-C_{\alpha}'$ inter-anel), 989 (deformação do anel oxietileno), 704 (deformação C-S-C) e 577 (deformação do anel oxietileno) cm⁻¹.²²⁻²⁶

Os espectros Raman ressonante do PEDOT:PSS registrados *in situ* em diferentes temperaturas são mostrados na Figura 3A. Nota-se que a banda mais intensa do espectro varia de 1435 cm⁻¹ na temperatura de 77K até 1422 cm⁻¹ em 423 K (Figura 3B). A região entre 1650 e 1300 cm⁻¹ apresenta bandas sobrepostas e para estudar

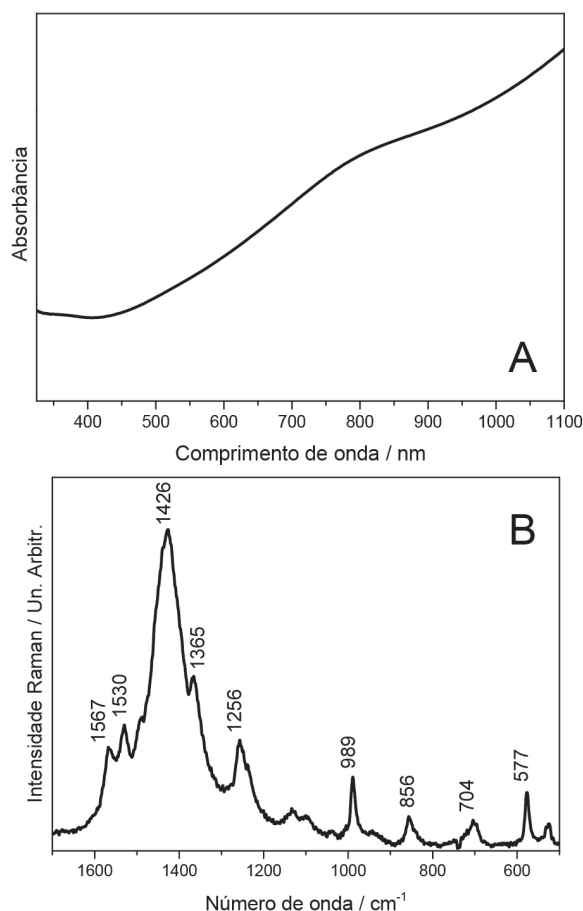


Figura 2. A-Espectro UV-VIS do filme de PEDOT:PSS e B-Espectro Raman ressonante do PEDOT:PSS ($\lambda_0=633$ nm)

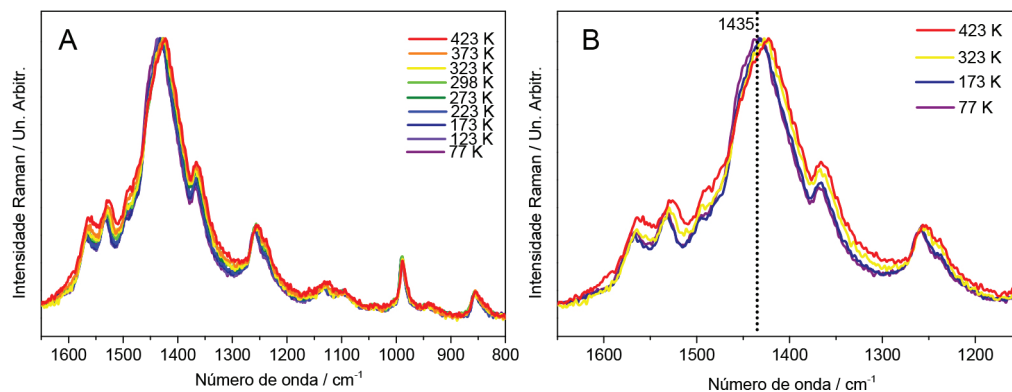


Figura 3. A-Espectros Raman ressonante *in situ* do PEDOT:PSS em diferentes temperaturas B-Espectros Raman mostrados em A na região entre 1650 e 1150 cm^{-1} ($\lambda_0=633 \text{ nm}$)

o efeito da temperatura em cada uma delas realizou-se um ajuste de curva para os espectros nessa região baseando-se em estudos Raman reportados previamente na literatura.^{22,23} Foram encontradas sete bandas, que são atribuídas ao vC=C do PEDOT em diferentes estados de oxidação; dois exemplos dos ajustes de curva realizados são mostrados na Figura 4A e 4B (espectros Raman registrados em 77 K e 423K). Observou-se que todas as bandas nessa região apresentam um deslocamento para menores números de onda com o aumento de temperatura e que a banda mais intensa em 1425 cm^{-1} , atribuída ao $\text{v}_{\text{sim}} \text{C}_{\alpha}-\text{C}_{\beta}$, é a que apresenta maior variação de posição. A dependência da posição dessa banda é mostrada na Figura 4C. O deslocamento da frequência $\text{v}_{\text{sim}} \text{C}_{\alpha}-\text{C}_{\beta}$ para menores números de onda sugere que o aumento de temperatura leva à diminuição do comprimento de conjugação de cadeias, devido a uma maior desordem conformacional. Esse resultado está de acordo com os resultados reportados no estudo da dispersão Raman do PEDOT, no qual observou-se uma variação de 17 cm^{-1} para a banda atribuída ao $\text{v}_{\text{sim}} \text{C}_{\alpha}-\text{C}_{\beta}$ quando o espectro é excitado em 457 nm e 1064 nm.²⁴ Além disso, a banda em 1433 cm^{-1} é atribuída à espécie radical cátion do PEDOT enquanto a banda em 1454 cm^{-1} ao dicátion.²⁷ Com o aumento da temperatura observa-se uma diminuição da razão $I_{1455\text{cm}^{-1}}/I_{1430\text{cm}^{-1}}$ em função da temperatura. Para a temperatura de 77K, $I_{1455\text{cm}^{-1}}/I_{1430\text{cm}^{-1}} = 0,26$ e para 423 K,

$I_{1455\text{cm}^{-1}}/I_{1430\text{cm}^{-1}} = 0,17$. Esse resultado indica que as espécies radical cátion são favorecidas em baixas temperaturas como observado anteriormente para poli(3-alkilthiofenos).²⁸ A variação da proporção (radical cation)/dicátion em função da temperatura pode estar relacionada à modificação da estrutura conformacional.

As bandas em 989 e 577 cm^{-1} , atribuídas ao anel oxietileno, não apresentam variações significativas neste intervalo de temperatura. A conjugação das ligações- π no PEDOT envolve principalmente os anéis tiofeno, de modo que não se espera que o comprimento de conjugação tenha influência nos anéis oxietileno.

O MEH-PPV apresenta uma intensa banda de emissão de luz na região entre 500 e 650 nm que impossibilita a obtenção dos espectros Raman utilizando linhas de excitação na região do visível. O espectro Raman para o MEH-PPV ($\lambda_0 = 785 \text{ nm}$) em temperatura ambiente é mostrado na Figura 5A. As bandas observadas neste espectro são relacionadas à cadeia principal: 1624 (vC=C vinil), 1581 (vC=C anel benzênico), 1309 (vC=C vinil + $\delta(\text{C=C-H})$), 1282 (vC=C anel + $\delta(\text{C=C-H})$), 1111 e 965 ($\beta(\text{C=C-H})$) cm^{-1} .²⁹⁻³² Os espectros Raman do MEH-PPV em diferentes temperaturas estão na Figura 5B. Foram registrados espectros de 77 até 473 K, antes da decomposição térmica do polímero e do espectro em 548 K também foi registrado, porém, esse último corresponde a uma temperatura após

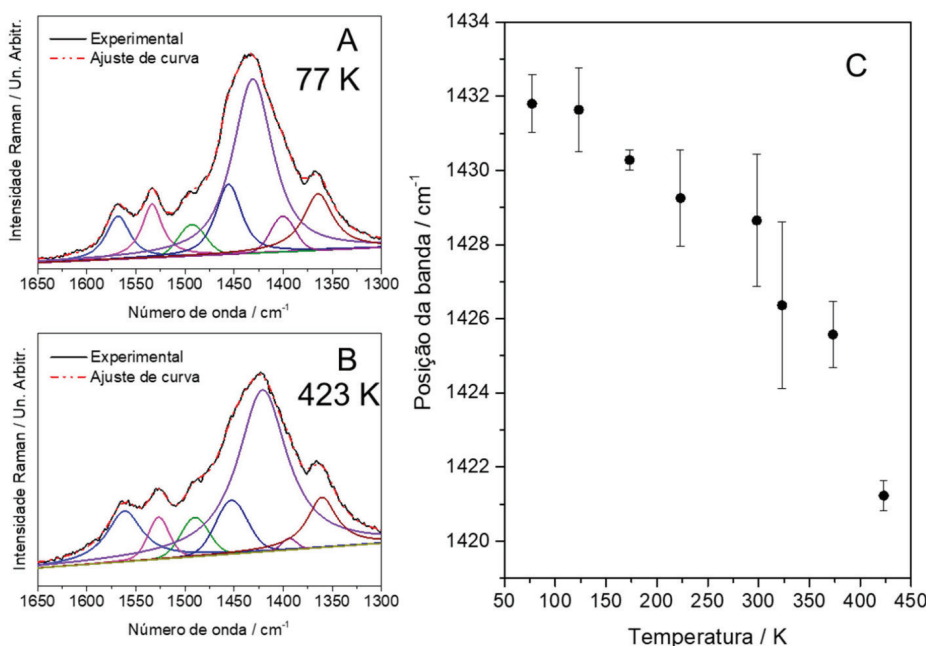


Figura 4. A - Ajuste de curva para o espectro Raman ressonante do PEDOT:PSS à 77K e B - Ajuste de curva para o espectro Raman ressonante do PEDOT:PSS à 423K. C - Posição da banda $\text{v}_{\text{sim}} \text{C}_{\alpha}-\text{C}_{\beta}$ em função da temperatura no intervalo de 77 a 423 K ($\lambda_0=633 \text{ nm}$)

início da decomposição do polímero. Nota-se que, além do alargamento das bandas, a posição de algumas bandas também varia com a temperatura. A variação mais importante ocorre na região entre 1650 e 1550 cm^{-1} , onde estão as bandas atribuídas ao $\nu\text{C}=\text{C}$ do anel benzênico e do grupo vinil da cadeia.

Nos espectros Raman na Figura 6A, observa-se que, com o aumento de temperatura, a banda em *ca.* 1625 cm^{-1} desloca-se para menor número de onda e, além disso, há uma variação da intensidade relativa dessa banda. Para avaliar essas variações, realizou-se um ajuste de curva para os espectros Raman nas diferentes temperaturas. Na Figura 6B e 6C estão os ajustes de curva para os espectros registrados a 473 e 77 K, respectivamente. Nota-se um deslocamento gradativo da banda atribuída ao $\nu\text{C}=\text{C}$ vinileno com valor de 1626 cm^{-1} (77 K) até 1620 cm^{-1} (473 K). A variação da frequência do modo $\nu\text{C}=\text{C}$ do grupo vinileno foi descrita para oligômeros do poli(*p*-fenilenovinileno), em que se observou uma diminuição dessa frequência com o aumento da cadeia, indicando que essa banda está diretamente relacionada com o comprimento de conjugação.³² Adicionalmente, o aumento da temperatura leva ao

aumento na razão I_{1626}/I_{1581} , que também está ligada ao comprimento de conjugação; é reportado na literatura que uma diminuição na razão I_{1626}/I_{1581} corresponde a um aumento na conjugação.²⁹ Esses dois resultados indicam uma diminuição do comprimento de conjugação com o aumento de temperatura; o que pode ser entendido quando se considera que maiores temperaturas causam uma maior desordem conformacional.³³

Nos espectros registrados acima de 473 K, nota-se um aumento da intensidade relativa da banda em 966 cm^{-1} , atribuída à deformação C-H fora do plano no grupo vinileno na configuração *trans* (Figura 5B). O aparecimento dessa banda no espectro Raman está relacionado à distorção da forma planar *trans* e pode ser utilizada como um marcador da distorção ao redor do grupo vinileno.^{32,34} O aumento da intensidade relativa da banda em 966 cm^{-1} em temperaturas elevadas, portanto, sugere que a degradação térmica induz a distorção da estrutura planar ao redor do grupo vinileno. Além disso, observa-se um grande aumento da intensidade relativa da banda atribuída ao $\nu\text{C}=\text{C}$ do grupo vinileno (1627 cm^{-1} – Figura 6A) e um deslocamento da banda do $\nu\text{C}=\text{C}$ do anel benzênico para

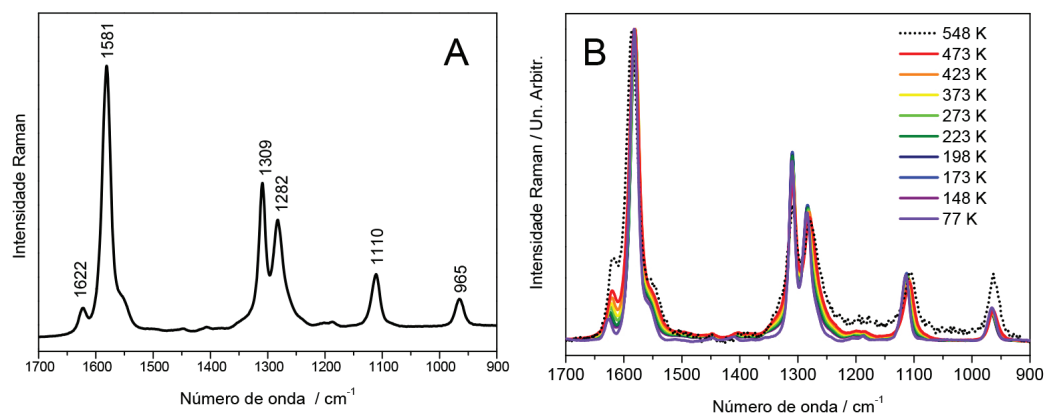


Figura 5. A – Espectro Raman do MEH-PPV. B – Espectros Raman in situ do MEH-PPV em diferentes temperaturas. ($\lambda_0=785 \text{ nm}$)

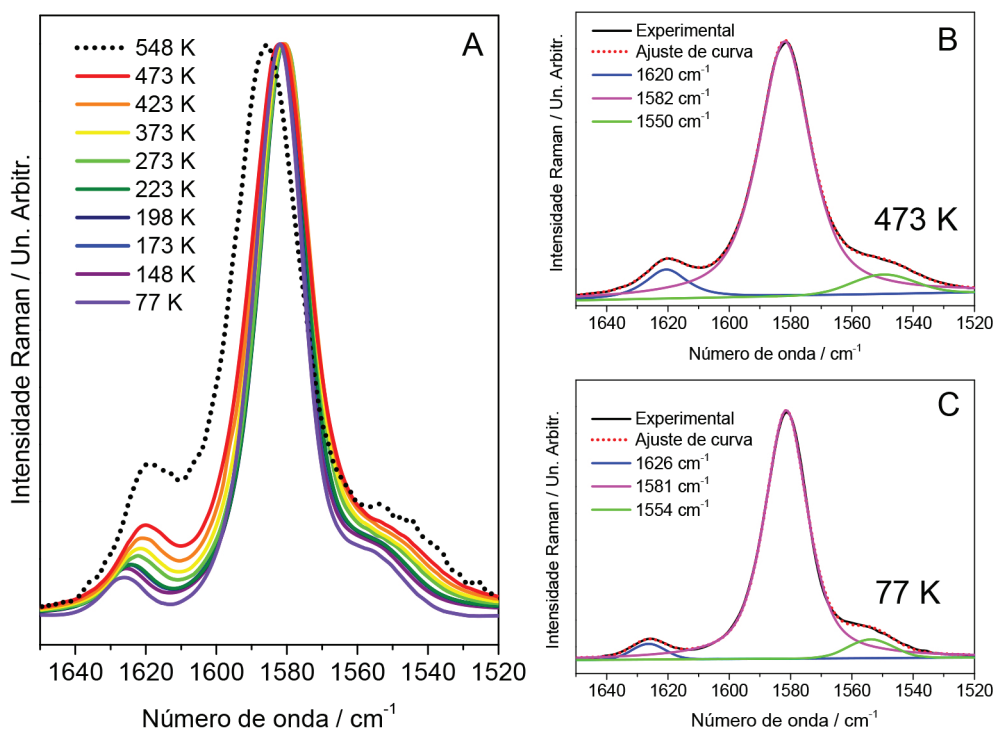


Figura 6. A – Espectro Raman do MEH-PPV em diferentes temperaturas no intervalo de 1650 até 1520 cm^{-1} ($\lambda_0=785 \text{ nm}$), B e C – Ajuste de curva para os espectros em 473 e 77 K, respectivamente

1586 cm^{-1} indicando uma grande diminuição do comprimento de conjugação da cadeia devido à decomposição térmica.

Durante o aquecimento acima de 473 K, observa-se que um líquido amarelado se condensa nas janelas do acessório para controle de temperatura. O espectro Raman desse produto de degradação encontra-se na Figura 7A. Nota-se que o espectro Raman desse produto de degradação apresenta um perfil semelhante ao espectro do MEH-PPV, sugerindo que a fragmentação da cadeia devido à decomposição térmica gera oligômeros do MEH-PPV. O espectro Raman do MEH-PPV após aquecimento à 573 K apresenta uma forte fluorescência que encobre o sinal Raman. O espectro FT-IR do MEH-PPV aquecido à 573 K (Figura 7B) apresenta novas bandas, quando comparado ao espectro do MEH-PPV, em 1678 e 1596 cm^{-1} . Essas bandas podem ser atribuídas ao $\nu\text{C}=\text{O}$ de grupos aldeído ou ácidos carboxílicos formados devido à oxidação do polímero durante a decomposição térmica.

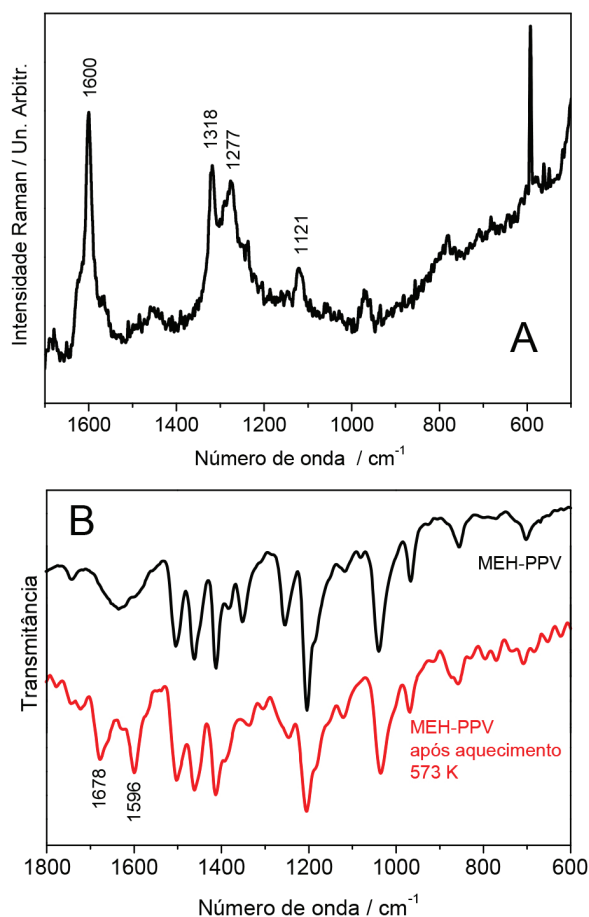


Figura 7. A – Espectro Raman do produto de degradação do MEH-PPV ($\lambda_0=785$ nm) e B espectros FT-IR do MEH-PPV e do MEH-PPV após aquecimento em 573K

CONCLUSÃO

A espectroscopia Raman mostrou-se uma importante técnica na caracterização do comportamento térmico dos poliméricos condutores PEDOT:PSS e MEH-PPV. Observou-se a variação do comprimento de conjugação para os polímeros em função da temperatura que está diretamente correlacionada com propriedades ópticas e elétricas destes materiais. Adicionalmente, foi possível analisar produtos da decomposição térmica do MEH-PPV através das espectroscopias vibracionais Raman e FT-IR.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001. Os autores agradecem à FAPEMIG, ao CNPq e à UFJF.

REFERÊNCIAS

1. Heeger, A. J.; *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 8475.
2. MacDiarmid, A. G.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 2581.
3. Kirchmeyer, S.; Reuter, K.; *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 2077.
4. Wen, Y.; Xu, J.; *J. Polym. Sci., Part A-1: Polym. Chem.* **2017**, *55*, 1121.
5. Groenendaal, B. L.; Jonas, F.; Freitag, D.; Pielartzik, H.; Reynolds, J. R.; *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 481.
6. Mantione, D.; del Agua, I.; Sanchez-Sanchez, A.; Mecerreyes, D.; *Polymers (Basel)* **2017**, *9*, 354.
7. Long, F. H.; McBranch, D.; Hagler, T. W.; Robinson, J. M.; Swanson, B. I.; Pakbaz, K.; Schrick, S.; Heeger, A. J.; Wudl, F.; *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A* **1994**, *256*, 121.
8. Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burns, P. L.; Holmes, A. B.; *Nature* **1990**, *347*, 539.
9. Akcelrud, L.; *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 875.
10. Souza, A. A.; Cossello, R. F.; Plivelic, T. S.; Mantovani, G. L.; Faria, G. C.; Atvars, T. D. Z.; Torriani, I. L.; Bonagamba, T. J.; deAzevedo, E. R.; *Eur. Polym. J.* **2008**, *44*, 4063.
11. Cossello, R. F.; Kowalski, E.; Rodrigues, P. C.; Akcelrud, L.; Bloise, A. C.; deAzevedo, E. R.; Bonagamba, T. J.; Atvars, T. D. Z.; *Macromolecules* **2005**, *38*, 925.
12. Köhler, A.; Hoffmann, S. T.; Bässler, H.; *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11594.
13. Zhou, J.; Anjum, D. H.; Chen, L.; Xu, X.; Ventura, I. A.; Jiang, L.; Lubineau, G.; *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 9903.
14. Trchová, M.; Morávková, Z.; Dybal, J.; Stejskal, J.; *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 942.
15. Izumi, C. M. S.; Constantino, V. R. L.; Temperini, M. L. A.; *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 22131.
16. Millen, R. P.; de Faria, D. L. A.; Temperini, M. L. A.; *Synth. Met.* **2002**, *126*, 277.
17. Izumi, C. M. S.; Constantino, V. R. L.; Temperini, M. L. A.; *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2008**, *8*, 1782.
18. Kim, J. Y.; Jung, J. H.; Lee, D. E.; Joo, J.; *Synth. Met.* **2002**, *126*, 311.
19. Vitoratos, E.; Sakkopoulos, S.; Dalas, E.; Paliatsas, N.; Karageorgopoulos, D.; Petraki, F.; Kennou, S.; Choulis, S. A.; *Org. Electron.* **2009**, *10*, 61.
20. Zhan, L.; Song, Z.; Zhang, J.; Tang, J.; Zhan, H.; Zhou, Y.; Zhan, C.; *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 8319.
21. Garreau, S.; Duvail, J. L.; Louarn, G.; *Synth. Met.* **2001**, *125*, 325.
22. Chiu, W. W.; Trivas-Sejdic, J.; Cooney, R. P.; Bowmaker, G. A.; *J. Raman Spectrosc.* **2006**, *37*, 1354.
23. Chiu, W. W.; Trivas-Sejdic, J.; Cooney, R. P.; Bowmaker, G. A.; *Synth. Met.* **2005**, *155*, 80.
24. Tran-Van, F.; Garreau, S.; Louarn, G.; Froyer, G.; Chevrot, C.; *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 1378.
25. Garreau, S.; Louarn, G.; Buisson, J.; *Macromolecules* **1999**, *32*, 6807.
26. Moraes, B. R.; Campos, N. S.; Izumi, C. M. S.; *Vib. Spectrosc.* **2018**, *96*, 137.
27. Batista, A. D.; Bento, D. C.; de Santana, H.; *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2017**, *28*, 1514.
28. Bento, D. C.; Maia, E. C. R.; Cervantes, T. N. M.; Fernandes, R. V.; Di Mauro, E.; Laureto, E.; Da Silva, M. A. T.; Duarte, J. L.; Dias, I. F. L.; De Santana, H.; *Synth. Met.* **2012**, *162*, 2433.

29. Mulazzi, E.; Ripamonti, A.; Wery, J.; Dulieu, B.; Lefrant, S.; *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 16519.
30. Lefrant, S.; Perrin, E.; Buisson, J. P.; Eckhardt, H.; Han, C. C.; *Synth. Met.* **1989**, *29*, 91.
31. Sakamoto, A.; Furukawa, Y.; Tasumi, M.; *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 1490.
32. Orion, I.; Buisson, J. P.; Lefrant, S.; *Phys. Rev. B* **1998**, *57*, 7050.
33. Yu, J.; Hayashi, M.; Lin, S. H.; Liang, K.-K.; Hsu, J. H.; Fann, W. S.; Chao, C.-I.; Chuang, K.-R.; Chen, S.-A.; *Synth. Met.* **1996**, *82*, 159.
34. Moraes, B. R.; Campos, N. S.; Barra, A. C. C.; Izumi, C. M. S.; *J. Spectrosc.* **2018**, *1*; Moraes, B. R.; Campos, N. S.; Barra, A. C. C.; Izumi, C. M. S.; *J. Spectrosc.* **2018**, Article ID 6924758.