

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

Durval Bertoldo Menezes

*Estudo das Propriedades Estruturais e Fotofísicas de Blendas
Poliméricas Base Grupos Metacrilato/Fluoreno.*

UBERLÂNDIA

2013

DURVAL BERTOLDO MENEZES

*Estudo das Propriedades Estruturais e Fotofísicas de Blendas
Poliméricas Base Grupos Metacrilato/Fluoreno.*

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física, do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia para obtenção do título de Mestre em Física.

Área de concentração: Física da Matéria Condensada

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Marletta

UBERLÂNDIA

2013

DURVAL BERTOLDO MENEZES

*Estudo das Propriedades Estruturais e Fotofísicas de Blendas
Poliméricas Base Grupos Metacrilato/Fluoreno.*

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física, do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia para obtenção do título de Mestre em Física.

Uberlândia, 11 de março de 2012

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Alexandre Marletta
Instituto de Física/UFU

Prof. Dr. Acácio Aparecido de Castro Andrade
Instituto de Física/UFU

Prof. Dr. Francisco Eduardo Gontijo Guimarães
Instituto de Física USP/São Carlos

“A mente que se abre a uma nova ideia jamais voltará ao seu tamanho original”.
Albert Einstein

“A alegria está na luta, na tentativa, no sofrimento envolvido e não na vitória propriamente dita”.
Mahatma Gandhi

“Nenhuma grande descoberta foi feita jamais sem um palpite ousado”.
Isaac Newton

“Nunca deixe que lhe digam que não vale a pena acreditar nos sonhos que se têm ou que os seus planos nunca vão dar certo ou que você nunca vai ser alguém..”.
Renato Russo

DEDICATÓRIA

A meus filhos, Bianca Bertoldo de Oliveira e Henrick Bertoldo Menezes de Oliveira, pois juntos formamos uma família unida e vencemos as dificuldades que a vida nos impôs, a minha querida mãe, Joana Darc de Menezes[†] que é a responsável pelo homem e pai que eu sou.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a toda minha família pelo apoio ao longo da vida, aos meus filhos Bianca e Henrick por junto comigo passado por tantas dificuldades nesse período e ter me apoiado tanto. Aos professores do Instituto de Física da UFU que contribuíram com minha formação na graduação e agora na pós-graduação, aos técnicos administrativos do Instituto de Física.

Em especial ao Prof. Alexandre Marletta pelo apoio a mim dado durante esse tempo e pela oportunidade de aprender assim como o Prof. Jose Roberto Tozoni que tanto contribuiu para o desenvolvimento do trabalho me possibilitando agregar conhecimentos.

Ao Prof. Eduardo Kojy Takahashi pelo apoio e contribuição dada a minha formação ao longo da graduação.

Ao Prof. Dr. Fabrício Macedo de Souza pela oportunidade a mim dada no início do mestrado.

Aos colegas do GEM, Silésia, Gustavo, Therezio, Marcela, Márcia, Sandra, Mauricio, Estácio e Paulo.

Ao Reitor do Instituto Federal do Triângulo Mineiro, Roberto Gil Rodrigues Almeida.

Ao Diretor Geral do Campus Paracatu, Heraldo Marcus Rosi Cruvinel, Diretor de Ensino Ronaldo Eduardo Dilascio e Coordenador de Cursos Integrados Gustavo Alexandre de Oliveira Silva, pelo grande apoio e compreensão dados a mim nesse período.

Ao Instituto Federal do Triangulo Mineiro pelo apoio institucional.

À Universidade Federal de Uberlândia, CAPES, FAPEMIG e CNPQ pelo fomento ao programa de pós-graduação.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

1.1 Introdução.....	1
---------------------	---

CAPÍTULO 2 - POLÍMEROS

2.1 Introdução a Polímeros.....	5
2.2 Polímeros Conjugados	
2.2.1 Condutores.....	7
2.2.2 Luminescentes.....	10
2.3 Blendas Poliméricas.....	14
2.4 Transferência de Energia.....	14
2.5 Agregados e Excímeros.....	17
2.6 Relaxação em Polímeros.....	17

CAPÍTULO 3 - CARACTERIZAÇÕES

3.1 Caracterização Óptica e Estrutural.....	19
3.2 Absorção.....	19
3.3 Absorção Molecular no UV/Vis.....	20
3.4 Lei de Beer-Lambert.....	21
3.5 Fotoluminescência.....	22
3.6 Difração de Raios X.....	24
3.7 Polarização da Luz.....	26
3.8 Vetor de Jones.....	33
3.9 Parâmetros de Stokes.....	34
3.10 Formalismo Matricial Mueller.....	37
3.11 Elipsometria de Emissão.....	39

CAPÍTULO 4 - MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Processamento dos Filmes.....	42
4.2 Raio X.....	43
4.3 Absorbância.....	44
4.4 Fotoluminescência de Excitação (PLE).....	44

4.5	Elipsometria de Emissão (EE).....	44
4.6	Fotoluminescência em Função da Temperatura.....	46

CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1	Medidas de Difração de Raios X.....	48
5.2	Medidas de Absorbância.....	50
5.3	Medidas de Fotoluminescência (PL).....	53
5.4	Medidas de Absorbância e Fotoluminescência (PL).....	54
5.5	Medidas de Fotoluminescência e Fotoluminescência de Excitação (PL) e (PLE).....	56
5.6	Eficiência de Emissão Relativa.....	60
5.7	Medidas de Elipsometria de Emissão.....	61
5.8	Medidas de Fotoluminescência em Função da Temperatura.....	65

CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

6.1	Conclusões.....	73
6.2	Perspectivas Futuras.....	74

CAPITULO 7 – REFERÊNCIAS

7.1	Referências.....	75
-----	------------------	----

CAPITULO 8 – ANEXOS

8.1	Anexos.....	80
-----	-------------	----

RESUMO

Neste trabalho estudamos as propriedades ópticas de absorção e emissão de blendas poliméricas constituídas pelo polímero conjugado luminescente poli(9,9'-n-dihexil-2,7-fluorenodiilvinileno-alt-1,4-fenilenovinileno) (LAPPS16) disperso em polímeros atáticos: o poli(metil metacrilato) ou PMMA (MW 75000), o poli(etil metacrilato) ou PEMA (MW 350000) e o poli(isopropil metacrilato) ou PiPMA (MW 100000). As blendas foram constituídas em filmes auto suportados por processo de co-precipitação. As propriedades ópticas foram investigadas através das técnicas de: absorção no UV-Vis, fotoluminescência (PL), fotoluminescência de excitação (PLE), elipsometria de emissão (EE) e fotoluminescência em função da temperatura. Caracterizamos estruturalmente as amostras estudadas por difração de raios-X, onde os difratogramas mostraram que não houve alterações estruturais nas matrizes dos metacrilatos. Os resultados de absorbância e elipsometria de emissão mostraram, que o polímero luminescente LAPPS16 se encontra em estado altamente disperso, produzindo blendas com baixa formação de agregados.

O estado de polarização da luz emitida pelos filmes foi estudado pela técnica de elipsometria de emissão onde foi possível determinar por completo o estado de polarização da luz emitida. Excitando as amostras com luz linearmente polarizada verificou-se que a emissão é mais polarizada quando excitamos segmentos conjugados de menor gap de energia, ou seja, maiores comprimentos de conjugação. Este resultado pode ser correlacionado com a transferência de energia inter ou intramolecular.

A investigação da temperatura de relaxação dos polímeros atáticos PMMA, PEMA e PIPMA também foi abordada através da variação da intensidade da fotoluminescência e comprimento de onda de excitação em função da temperatura da amostra entre 35 K e 410 K. Este estudo mostrou que a sonda polimérica luminescente, o LAPPS16, tem sua luminescência influenciada pela estrutura dos metacrilatos nas relaxações α , β , γ e δ dos metacrilatos, principalmente quando há transferência de energia no LAPPS16 excitado a altas energias. Finalmente, mostrou-se que polímeros luminescentes, tal como o LAPPS16, podem ser utilizados para estudar propriedades dinâmicas de matrizes poliméricas em sistemas hóspede-hospedeiro.

Palavras-chave: Blendas poliméricas. Elipsometria de Emissão. Sonda Luminescente. Temperaturas de Relaxações α , β , γ e δ .

ABSTRACT

In this work were studied optical properties of polymeric blends of luminescent conjugated polymer poly (9,9'-n-dihexyl-2,7-fluorenodiilvinileno-alt-1,4-henylenevinylene) (LAPPS16) in atactic polymeric matrix: poly (methyl methacrylate) (PMMA) (75,000 MW), poly (ethyl methacrylate) (PEMA) (MW 350,000) and poly(isopropyl methacrylate) (PiPMA) (MW 100,000) were studied. The blends are self-standing films were made by co-precipitation process and these properties were then investigated by optical absorbance, photoluminescence (PL), photoluminescence of excitation(PLE), emission ellipsometry (EE) and photoluminescence *in situ* temperature. The samples were structurally characterized by x-ray diffraction and measurements showed that does not structural changes in the matrices of methacrylates. The optical absorbance and emission ellipsometry showed that the luminescent polymer LAPPS16 is highly diluted with low aggregates on the samples studied.

The states of polarized emitted light by films were studied by emission ellipsometry technique. The samples were excited by linear vertically polarized light and the measured emission is more polarized when conjugated segments smaller gap of energy, *i.e.* higher length of conjugated. This result is related to the process of transfer energy inter and intramolecular.

The relaxation temperature of atactic polymers PMMA, PEMA and PIPMA were verified by variation of photoluminescence intensity and wavelength of excitation, which was performed on the temperature range from 35K to 410K. This study showed that luminescent polymeric probe, LAPPS 16, suffer influence of relaxation temperatures α , β , γ and δ of methacrylate, meanly when there is an energy transfer on LAPPS16 excited with high energy. Finally, this worked showed the luminescent polymer, how LAPPS16, could be used for study dynamics properties in system matrix guest-host.

Keywords: Polymer Blends; emission Ellipsometry; Luminescent Probe; Temperatures Relaxations α , β , γ e δ .

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Possível distribuição do LAPPSS16 (verde) na matriz dos metacrilatos (preto)..	3
Figura 2	Estrutura química do a) Poliacetileno e b) Polipirrol	6
Figura 3	Constituição de uma ligação dupla entre dois átomos de carbono. Dois orbitais sp ² superpostos formam uma ligação σ e a superposição de dois orbitais p ^z forma uma ligação π . [10].....	6
Figura 4	Comparação da condutividade (σ) de polímeros conjugados condutores com alguns semicondutores inorgânicos e metais, em unidades (S.m ⁻¹)	7
Figura 5	Distribuição de energia em orbitais moleculares de dois átomos de carbono [15].....	8
Figura 6	a) Carbonos sp ³ com alto <i>gap</i> de energia caracterizando um isolante sistema σ - σ^* , b) carbono sp ² com gap que classifica o material como semicondutor sistema π - π^* e c) material com gap muito pequeno indicando um condutor elétrico natural.	9
Figura 7	Representação da estrutura do primeiro OLED de PPV [1].....	10
Figura 8	Estrutura do OLED ITO/Polímero Luminescente/Al durante o decaimento de um elétron do LUMO para o HOMO [1].....	11
Figura 9	a) Estrutura molecular do PPV (1) e de alguns polímeros derivados do PPV: (2) poli (2,5-dimetoxi- para fenileno vinileno), (3) poli (2-ciano- para fenileno vinileno) e (4) poli (8- ciano- para fenileno vinileno). b) Exemplo de oligômeros usados em OLEDs com (1) grau de conjugação n=1 e (2) peso molecular n=2, a variação do peso molecular altera a região de emissão do dispositivo [1]	12
Figura 10	a) Unidade monomérica e b) grau de conjugação n = 3 para o oligômero poli (8- ciano- para fenileno vinileno).	12
Figura 11	Modelo de cadeia polimérica principal de um polímero hipotético com diferentes comprimentos de conjugação n e quebras de conjugação [22].	13
Figura 12	Modelo de confinamento unidimensional para uma cadeia polimérica com diferentes comprimentos de conjugação, En1 > En2 > En3 > En4 [22]... ..	13
Figura 13	Dinâmica de transferência não radiativa de energia entre segmentos conjugados em uma cadeia polimérica.	15

Figura 14 Ilustração da superposição do espectro de emissão do doador com o espectro de absorção do aceitador [24].....	15
Figura 15 Ilustração das possíveis relaxações moleculares do PMMA [31]. Na ordem crescente de temperatura temos as relaxações δ , γ , β e α	18
Figura 16 Níveis energéticos, absorção molecular.	20
Figura 17 Banda de absorção no UV-vis, para um polímero hipotético.....	20
Figura 18 Representação da absorbância por uma amostra indicando que a intensidade de luz incidente I₀ na amostra será maior ou igual à intensidade de luz emergente I	21
Figura 19 a) Níveis energéticos, emissão molecular, b) Banda de emissão no UV-vis, para um polímero hipotético.....	23
Figura 20 Interação de raios-X com a matéria.	25
Figura 21 Exemplo de difratograma de raios X para um polímero termoplástico poli(tereftalato de etileno) PTE.Os picos no difratograma permite a observação da cristalinidade do polímero estudado.	26
Figura 22 Componentes do campo elétrico oscilando nos eixos x e y enquanto o vetor de onda está na direção do eixo z. [40]	27
Figura 23 Ondas circularmente polarizadas. (a) circularmente polarizada a esquerda e (b) circularmente polarizada a direita projetadas no plano xy. [43].....	30
Figura 24 Vetor polarização de uma onda elipticamente polarizada projetado no plano xy. [40].....	33
Figura 25 Influência de sucessivos dispositivos no estado de polarização da luz	38
Figura 26 Estrutura química do a) LaPPS16, b) PMMA, c) PEMA, d) PiPMA.....	42
Figura 27 Layout dos componentes ópticos utilizados nas medidas de elipsometria de emissão. (FL) fonte de luz, (MC) monocromador, (EP) espelhos plano, (L) lente biconvexa, (P) polarizador, (CR) criostato, (QO) quarto de onda, (F) filtro e (EF) espectrofotômetro.	45
Figura 28 Foto dos dispositivos utilizados nas medidas de elipsometria de emissão. a) Destaca a primeira etapa: monocromador e duas lentes biconvexas, b) mostra o layout como um todo, c) destaca o polarizador linear e o criostato já com a amostra com luz incidida e d) o quarto de onda rotator acoplado ao espectrômetro que permite a variação do ângulo ϕ	46

Figura 29 Layout dos dispositivos utilizados nas medidas de PL em função da temperatura das amostras, b) foto do criostato utilizados nas medidas.....	47
Figura 30 - Modelo idealizado de empacotamento de materiais em monocamadas <i>backbone</i> [36].....	48
Figura 31 Medidas normalizadas de raios-X dos metacrilatos e blendas metacrilatos/LAPPS16 em solvente Tolueno, a) PMMA, b) PIPMA e c) PEMA	49
Figura 32 Espectro de absorção óptica do LAPPS16 em solução, filme e do solvente tolueno.	50
Figura 33 Absorbâncias normalizadas em função do comprimento para os polímeros metacrilatos e blendas metacrilatos/LAPPS16 todos em solvente tolueno. a) PMMA e PMMA/LAPPS16, b) PEMA e PEMA/LAPPS16 e c) PIPMA e PIPMA/LAPPS16.....	52
Figura 34 Absorções ópticas dos metacrilatos/LAPPS16, LAPPS16 em filme e solução e o solvente tolueno.....	53
Figura 35 Espectros normalizados de PL para as blendas MMA'S/LAPPS16, filme de LAPPS16 e LAPPS16 em solução, excitados com luz circularmente polarizada a 405 nm.	54
Figura 36 Espectros de absorbância e fotoluminescência para os filmes a) PMMA/LAPPS16, b) PEMA/LAPPS16 e c) PIPMA/LAPPS16. Todas as PLs foram obtidas com excitação em 430 nm.	56
Figura 37 Medidas de fotoluminescência de excitação (PLE) e fotoluminescência (PL) para as blendas metacrilatos/LAPPS16 a) PMMA/LAPPS16, b) PEMA/LAPPS16, c) PIPMA/LAPPS16 e d) para o LAPPS16 em filme casting, com as indicações do comprimento de onda analisado na PLE e de excitação da PL.....	58
Figura 38 Espectros de absorbância e fotoluminescência de excitação para filmes a) LAPPS16 filme casting, b) PEMA/LAPPS16 PLE monitorada em 485 nm, c) PEMA/LAPPS16 com PLE monitorada em 490 nm e d) PIPMA com PLE monitorada em 500 nm.	60
Figura 39 Eficiência quântica de emissão em função do comprimento de onda de excitação para as blendas estudadas.	61

Figura 40	Medidas de elipsometria de emissão, excitada com luz verticalmente polarizada em 470 nm. a) PMMA/LAPPS16 sinal de PL coletado em 520 nm, b) PEMA/LAPPS16 sinal de PL coletado em 518 nm e c) PIPMA/LAPPS16 sinal de PL coletado em 517 nm. O ajuste teórico foi obtido pela equação 2.97.....	62
Figura 41	Grau de polarização das blendas estudadas em função do comprimento de onda de excitação.	64
Figura 42	PL do LAPPS16 e dos MMA'S para várias temperaturas. Coluna da esquerda excitadas em 405 nm e coluna da direita excitadas em 488 nm.	66
Figura 43	PL integrada em função da temperatura para LAPPS16 em filme e as blendas MMA'S/LAPPS16, todas excitadas em 488 nm.	67
Figura 44	PL integrada em função da temperatura e sua derivada para a blenda PMMA/LAPPS16.	69
Figura 45	PL integrada em função da temperatura e sua derivada para a blenda PEMA/LAPPS16, a) excitada em 405 nm e b) excitada em 488 nm.	70
Figura 46	PL integrada em função da temperatura e sua derivada para a blenda PIPMA/LAPPS16 a) excitada em 405 nm e b) excitada em 488 nm.	72
Figura 47	Espectros de fotoluminescência das blendas metacrilatos/LAPPS16 excitados a 430 nm.	80
Figura 48	Espectros de fotoluminescência normalizadas comparando a intensidade de emissão das blendas metacrilatos/LAPPS16. a) excitação a 350 nm, b) excitação a 430 nm c) excitação a 465 nm e d) excitação a 470 nm.	81
Figura 49	Espectros de PL das blendas metacrilatos/LAPPS16 excitadas a 350, 430, 465 e 470 nm.	82
Figura 50	Espectros de emissão das blendas metacrilatos/LAPPS16 para vários comprimentos de onda de excitação.	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Relação entre o potencial acelerador e aplicação de raios-X [39]	24
Tabela 2	Vetores de Jones para várias polarizações [44].....	33
Tabela 3	Vetor de Stokes para alguns casos de polarização da luz [40].....	37
Tabela 4	As Matrizes de Mueller para os vários componentes ópticos convencionais [40].	38
Tabela 5	Quantidade em volume da solução de LAPPs16 adicionada às soluções dos metacrilatos.....	43
Tabela 6	Parâmetros de Stokes e grau de polarização para as blendas metacrilatos/LAPPs16. Cálculos realizados conforme indicado na sessão 4.5 para excitação em 470 nm dos filmes casting.....	62
Tabela 7	Valores relativos à elipse de polarização obtidos através de cálculos segundo análises dos gráficos de elipsometria de emissão, Figura 41. Os dados são apresentados com suas respectivas margens de erro para as blendas metacrilatos/LAPPs16.....	63
Tabela 8	Faixa das temperaturas de relaxação aferidas nas curvas de PL em função da temperatura para as blendas.	72

LISTA DE ABREVIASÕES E SÍMBOLOS

UFU – Universidade Federal de Uberlândia

INFIS - Instituto de Física

GEM - Grupo de Espectroscopia de Materiais

E - Campo Elétrico

ψ – ângulo de orientação

χ – Elipsidade

S_0, S_1, S_2 e S_3 - Parâmetros de Stokes

P- Grau de polarização

I, I_0 – Intensidade

α – Coeficiente de absorção

λ – Comprimento de onda

PMMA - poli(metil metacrilato)

PEMA - poli(etil metacrilato)

PIPMA - poli(isopropil metacrilato)

LAPPS 16 - poli(9,9'-n-dihexil-2,7-fluorenodiilvinileno-alt-1,4-fenilenovinileno)

HOMO - Orbital molecular ocupado de maior energia

LUMO - Orbital molecular desocupado de menor

OLED – Diodo Emissor de Luz Orgânico

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

1.1 Introdução

A utilização de polímeros conjugados na produção de dispositivos eletrônicos é uma realidade acessível economicamente nos dias atuais [1]. Diodos emissores de luz orgânicos (OLEDs) vêm ganhado rápido espaço na indústria optoeletrônica por apresentar várias vantagens em relação aos similares inorgânicos, como a vantagem da produção de filmes flexíveis com boas propriedades mecânicas, permitindo a produção em grandes áreas superficiais e o menor custo de produção. O nível de pesquisas nessa área é, atualmente, tão intenso que propiciou um enorme salto de qualidade e eficiência dos dispositivos optoeletrônicos, tanto que a empresa LG, uma das maiores fabricantes de equipamentos eletrônicos do mundo, apresentou seu novo modelo de TV OLED de 55 polegadas durante um evento em Mônaco. O novo modelo 55EM9600 tem espessura de apenas 4 milímetros e bordas quase imperceptíveis, tal *design* foi possível, em parte, devido à utilização de OLEDs como emissores de luz [2]. Por outro lado, a empresa concorrente Samsung investiu 470 milhões de dólares para a construção de uma planta de produção em massa de OLEDs na Coreia do Sul [3]. Esse e outros lançamentos de empresas líderes no ramo da tecnologia mostram a confiabilidade e as perspectivas para a consolidação dos dispositivos optoeletrônicos a base de materiais orgânicos. As pesquisas em OLEDs somaram um total de 3.278 patentes requeridas e registradas entre 1990 e 2007, a Samsung possui 646 patentes, a Kodak vem em segunda posição com 360 patentes e em seguida, o consórcio Philips-LG com 165 patentes [4]. As Universidades aparecem a partir da 25^a posição na classificação de número de patentes com a Universidade de Princeton com 21 patentes [4]. Entretanto, apesar de varias vantagens que os dispositivos orgânicos podem trazer em

relação aos similares inorgânicos temos, também, muitos problemas que afetam o desempenho eletrônico dos dispositivos desenvolvidos à base de polímeros conjugados, dentre eles podemos citar a agregação molecular. De forma geral, os polímeros conjugados formam estados excitados intercadeias e pares ligados de agregados que diminuem a eficiência de emissão dos dispositivos [1]. Um exemplo são os excímeros formados pela agregação de cadeias poliméricas que geralmente formam bandas de emissões mais largas e deslocadas para a região de maior comprimento de onda na região espectral do visível. Então, uma das buscas atualmente é evitar a interação intercadeias poliméricas conjugadas, deixando-as o mais isoladas possível, entretanto, este isolamento deve ser controlado a ponto de permitir a condução eletrônica na camada ativa. As blendas poliméricas apresentam uma forma alternativa de preparar materiais com propriedades específicas para aumentar o desempenho dos dispositivos eletroluminescentes [5].

Buscando esse objetivo, produzimos blendas poliméricas formadas por polímeros da família dos metacrilatos (MMA'S) e polifluorenos (LAPPS16), denominadas nesse trabalho por: Blendas Poliméricas MMAs/LAPPS16, onde, LAPPS16 é o poli(9,9'-n-dihexil-2,7-fluorenodiilvinileno-alt-1,4-fenilenovinileno) (PDHFPPV) e os chamados MMA'S são polímeros atáticos: o poli(metil metacrilato) ou PMMA (MW 75000), o poli(etil metacrilato) ou PEMA (MW 350000) e o poli(isopropil metacrilato) ou PiPMA (MW 100000). Foram estudadas blendas poliméricas de PMMA/LAPPS16, PEMA/LAPPS16 e PiPMA/LAPPS16.

Uma das frentes de trabalho nessa pesquisa é, então, verificar o quanto o tamanho do ramo lateral dos metacrilatos pode ajudar no controle do espaçamento entre as cadeias conjugadas luminescentes (LAPPS16) e ao mesmo tempo, monitorar se a presenças do LAPPS16 altera as propriedades estruturais dos MMA'S, ou seja, se haverá uma interação entre os metacrilatos e o LAPPS16 na região espectral de interesse.

A Figura 1 representa uma possível distribuição do polímero luminescente LAPPs16 nos metacrilatos. A evolução da morfologia de blendas de polímeros luminescentes com polímeros não condutores foi reportada na literatura utilizando MEH-PPV e poli(metil metacrilato), PMMA, por Iyengar e colaboradores [6]. Shen e colaboradores, que utilizando blendas poliméricas de 40 % em massa de MEH-PPV, com 60 % em massa de poli(9,9-di-n-octil-2,7-fluoreno), (PFO), estudaram a emissão eletroluminescente da blenda e observaram que nesta composição ocorre uma transferência de energia alterando a eficiência da eletroluminescência [7]. Assim, no presente trabalho, apresentam-se resultados que envolvem o processamento das blendas e sua caracterização estrutural e óptica com o objetivo de determinar as temperaturas de relaxação térmica do metacrilatos. Foram analisados difratogramas de raios-X, espectros de absorção UV-vis, espectros de fotoluminescência (PL), fotoluminescência de emissão (PLE), elipsometria de emissão e fotoluminescência em função da temperatura da amostra de 30 K a 410 K.

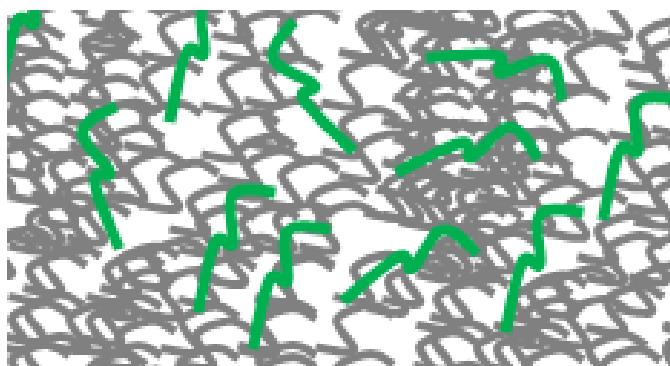


Figura 1 - Possível distribuição do LAPPs16 (verde) na matriz dos metacrilatos (preto).

No capítulo 2 é descrita uma introdução sobre polímeros abrangendo suas definições e informações mais relevantes para o entendimento dos resultados desse trabalho, apresentando qualitativamente a estrutura eletrônica responsável pelas propriedades semicondutoras dos polímeros, a presença do sistema- π conjugado, descrevendo a formação de bandas de valência e condução, além de uma discussão profunda da formação de bandas em polímeros condutores detalhando o sistema- π conjugado e descrevendo os

mecanismos de absorção e luminescência. Os mecanismos de transferência de energia de Förster e de Dexter são também detalhados nesse capítulo, pois se trata da base fundamental para a compreensão da luminescência dos polímeros pesquisados nesse trabalho. Outra questão apresentada é a formação de agregados como mecanismos supressores da eficiência quântica de emissão dos polímeros luminescentes.

No capítulo 3 descrevemos as técnicas de caracterização óptica utilizadas: Espectroscopia de absorção no UV-visível, Fotoluminescência (PL), Fotoluminescência de emissão (PLE) e detalhamento matemático da polarização da luz e os parâmetros de Stokes para aplicação na técnica de Elipsometria de Emissão. Estas técnicas nos permitiram obter informações sobre transferência de energia, grau de polarização da luz emitida e eficiência quântica de emissão. Também foi detalhada a caracterização estrutural de materiais por Difração de Raios X.

No capítulo 4 são descritos os materiais e métodos experimentais utilizados, informando todos os detalhes dos equipamentos utilizados e procedimentos experimentais. E no capítulo 5 apresentamos os resultados obtidos juntamente com as análises pertinentes, onde mostramos que através do processamento das blendas, foi possível isolar as cadeias conjugadas do polímero luminescente LAPPs16, portanto evitando a agregação. Partindo da análise dos difratogramas de Raios-X mostramos que a matriz do MMA'S não foi alterada pela presença do LAPPs16, a não agregação foi comprovada por medidas sucessivas, partindo da absorção que nos mostrou que o sistema estava em estado altamente disperso. Os dados de fotoluminescência, fotoluminescência de emissão e elipsometria de emissão mostraram que realmente conseguimos blendas poliméricas praticamente livres de agregados. Com esses dados também foi possível determinarmos a eficiência quântica de emissão das blendas e o estado de polarização da luz emitida. Os dados de fotoluminescência em função da temperatura mostrou que o LAPPs16 funciona muito bem como sonda para a determinação das temperaturas de relaxação dos metacrilatos e juntos todos os dados forneceram recursos para um amplo estudo fotofísico do sistema. No capítulo 6 temos as conclusões e capítulo 7 as referências.

No capítulo 8 há uma série de anexos de todas as medidas realizadas e não apresentadas no texto, mas que foram fundamentais para as conclusões a que chegamos nesse trabalho.

CAPÍTULO 2 - POLÍMEROS

2.1 Introdução a Polímeros

Um polímero pode ser natural ou sintético e consiste, essencialmente, em unidades químicas idênticas ou não, repetidas por toda a estrutura primária do material, denominados meros [8]. Podemos classificar os polímeros em *Homopolímeros* os que são formados pela repetição de apenas uma pequena estrutura química ao longo da cadeia polimérica, ou *Copolímeros* que são formados pela união de dois ou mais monômeros de estruturas químicas diferentes [8]. A etimologia polímeros vem do grego *poli* que significa vários e *meros* que significa unidade. Um polímero pode ser caracterizado pelo seu grau de polimerização e terá massa molar M total diretamente proporcional ao produto do grau de polimerização com a massa molar do monômero, $M = M_0 \cdot x_n$, onde M_0 é a massa molar do monômero e x_n o grau de polimerização [8]. A variação do grau de polimerização de um polímero os define como *altos polímeros*, para polímeros com alto grau de polimerização, e *oligômero* para os de baixo grau de polimerização onde a massa molar varia de 500 a 6.000 [8].

Há cerca de trinta anos os polímeros eram classificados somente como materiais isolantes, ou não condutores de eletricidade. Entretanto, a partir de pesquisa realizada por Shirakawa, Heeger e Mac Diarmid a partir de 1977 os polímeros também podem ser sintetizados em forma de polímeros condutores de eletricidade [8]. Cientistas estes que ganharam o Prêmio Nobel de Química em 2000 por serem os primeiros a estudar e explicar as propriedades condutoras do poliacetileno [9]. Os polímeros condutores aliam as propriedades elétricas dos metais e as vantagens dos plásticos, como flexibilidade.

Uma vez demonstrada à possibilidade de conduzir eletricidade nos polímeros, criou-se um novo ramo de estudos e a ideia se difundiu rapidamente pela comunidade científica, principalmente, pelas possibilidades de aplicações tecnológicas. Os estudos, então, levaram a dividir os polímeros condutores em dois tipos: os condutores orgânicos extrínsecos e intrínsecos.

Os polímeros condutores extrínsecos são materiais compostos por polímeros termoplásticos, geralmente, com uma porção de material condutor cristalino orgânico, por exemplo, o negro de fumo [8]. Acima da concentração de percolação, os caminhos condutores existentes ao longo do material lhes conferem a condutividade

eletrônica. Esse tipo de processamento de polímeros permite dar ao material propriedades eletrônicas muito diferentes as dos polímeros denominados de engenharia, tal como o polietileno amplamente utilizado na indústria [8].

Já os polímeros condutores intrínsecos são materiais cujas moléculas apresentam condutividade elétrica. Nos polímeros condutores mais comuns, as moléculas podem ter uma distribuição de ligações do tipo $-C=C-$, ligações duplas e simples alternadas, também denominada de conjugação, ao longo da cadeia principal, como indicado na Figura 2a para o poliacetileno e para o polipirrol na Figura 2b.

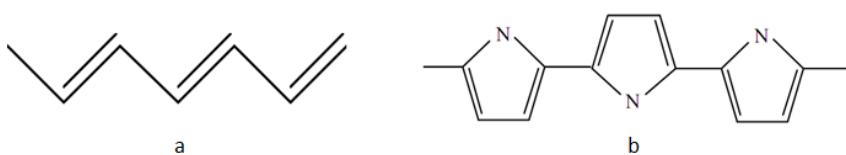


Figura 2 - Estrutura química do a) Poliacetileno e b) Polipirrol

O principal responsável pelas propriedades condutoras e semicondutoras dos polímeros é a presença do sistema- π conjugado. As ligações carbono-carbono e carbono-hidrogênio ao longo de uma cadeia polimérica conjugada são formadas através de três orbitais sp^2 e um p_z , presentes em cada carbono devido sua hibridização. Os orbitais sp^2 derivam da hibridização entre um orbital s e dois p (p_x e p_y) que formam uma configuração mais estável para o carbono. A configuração final é dada por três orbitais sp^2 co-planares (plano xy), formando um ângulo de 120° entre si, e um orbital p_z perpendicular. As ligações carbono-carbono podem então ocorrer pela superposição entre orbitais sp^2 (ligações σ) e pela superposição entre orbitais p_z (ligações π) [10], conforme Figura 3.

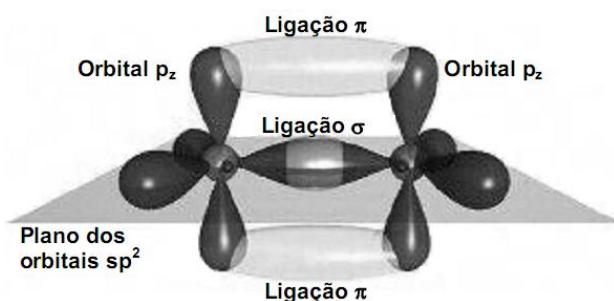


Figura 3 - Constituição de uma ligação dupla entre dois átomos de carbono. Dois orbitais sp^2 superpostos formam uma ligação σ e a superposição de dois orbitais p_z forma uma ligação π . [10]

2.2 Polímeros Conjugados

2.2.1 Polímeros Conjugados Semicondutores

Polímeros conjugados são moléculas orgânicas com ligações carbono-carbono alternadas duplas e simples e, dependendo da sua configuração, podem exibir propriedades condutoras ou semicondutoras. O poliacetileno Figura 2a foi o primeiro polímero condutor sintetizado, mas devido à sua falta de estabilidade térmica em condições ambientais, vários outros polímeros passaram a ser estudados a fim de contornar essas limitações. Então, polímeros como o polipirrol, politiofeno e polianilina e seus derivados são os mais estudados [1].

A polianilina e os polímeros derivados da anilina são polímeros condutores que estão no foco das atenções nos últimos anos, principalmente devido à sua forma condutora apresentar boa estabilidade química em condições ambiente, fácil polimerização, dopagem e monômero de baixo custo [1]. Sabemos que a condutividade em um sólido é influenciada pelo número de portadores de carga (elétrons/buracos) e a mobilidade destes portadores. A condutividade de vários polímeros condutores está na mesma ordem de grandeza da maioria dos semicondutores inorgânicos [11], como mostra a Figura 4.

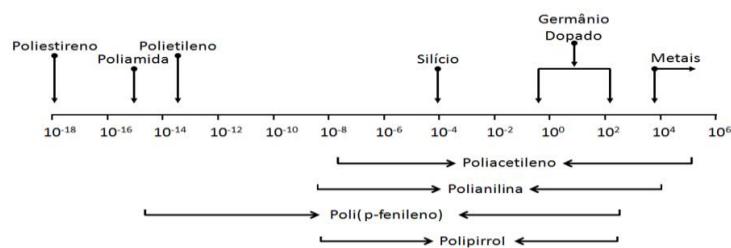


Figura 4 – Comparação da condutividade (σ) de polímeros conjugados condutores com alguns semicondutores inorgânicos e metais, em unidades ($S \cdot m^{-1}$) .

Semicondutores inorgânicos dopados têm baixo número de portadores (da ordem de 10^{16} a 10^{18} portadores/ cm^3), mas os portadores possuem altas mobilidades (10^2 a $10^5 \text{ cm}^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$) [12]. A mobilidade nestes materiais se deve ao alto grau de cristalinidade e pureza dos materiais e, também, devido ao baixo número de defeitos na sua estrutura cristalina. No caso de polímeros condutores, estes têm grande número de portadores (10^{21} a 10^{23} portadores/ cm^3), mas apresentam mobilidade baixa (10^{-4} a $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$)

[12]. Nesse último caso influenciado, principalmente, pelo grande número de defeitos estruturais ao longo das cadeias poliméricas.

Por vez, para obter-se polímeros condutores com maiores níveis de condutividade deve-se focar os estudos no aumento da mobilidade dos portadores eletrônicos. Isto é, produzir materiais mais ordenados, ou seja, com melhor orientação das cadeias, livres de reticulações (cadeias poliméricas lineares ou ramificadas interligadas por ligações covalentes) e defeitos estruturais.

Na ausência de conjugação numa molécula polimérica linear, a estrutura eletrônica dos átomos ou grupos químicos que estão na cadeia principal possuem somente ligações σ . Nos sistemas σ os polímeros são dielétricos e não absorvem luz no espectro visível, como é o caso dos polímeros denominados termoplásticos, que se dividem em dois tipos: termoplásticos de engenharia e termoplásticos convencionais. Os termoplásticos de engenharia apresentam melhores propriedades térmicas e mecânicas que os convencionais, além de possuírem um maior custo. São exemplos de termoplásticos de engenharia, o policarbonato – PC (utilizados na fabricação de CD, janelas de aeronaves e ginásios de esportes) e as poliamidas – Nylons (usados em engrenagens plásticas, tecidos impermeáveis etc.). Os termoplásticos convencionais são encontrados principalmente nas embalagens plásticas como garrafas, copos descartáveis, potes, sacos plásticos etc.

Nos polímeros conjugados os orbitais híbridos sp^2 são constituídos por ligações covalentes entre os carbonos vizinhos e entre o hidrogênio e o orbital p_z remanescente ocupado por um elétron, conforme Figura 5. A deslocalização das ligações π é gerada devido aos orbitais p_z sobrepostos e se estendem ao longo de toda a cadeia [13].

Um sistema planar apresenta configuração mais estável com o máximo de orbitais p_z sobrepostos gerando materiais com mais rigidez e insolubilidade, se a configuração se repetir em longas sequências de monômeros. Além da alternância de ligações simples e duplas é necessário também que o sistema apresente planaridade para garantir a deslocalização do sistema π -conjugado e por sua vez não interromper a conjugação [14].

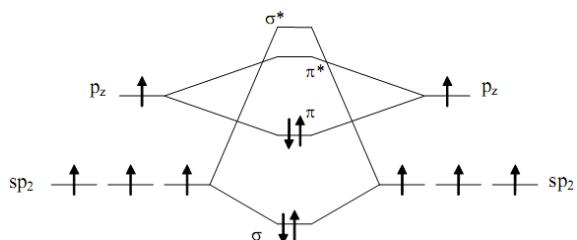


Figura 5 - Distribuição de energia em orbitais moleculares de dois átomos de carbono [14].

Sendo mais fortes as ligações covalentes dos elétrons sp^2 (σ) que as ligações π , a energia de ligação dos elétrons deslocalizados do sistema π -conjugado têm uma energia de ligação menor que os elétrons da ligação σ [14]. Define-se o orbital molecular ocupado de maior energia – HOMO (*highest occupied molecular orbital*) e o orbital molecular desocupado de menor energia - LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*). A diferença de energia entre os orbitais HOMO (π) e LUMO (π^*), provenientes da ligação π , é bem menor do que a diferença de energia entre os orbitais homo (σ) e lumo (σ^*) conforme ilustra a Figura 5 [14]. Temos assim uma configuração eletrônica em que a diferença de energia formada entre o HOMO e o LUMO, conhecida como lacuna de energia (“*bandgap*” ou “*gap*”) é formada entre os orbitais HOMO, e LUMO ($\pi-\pi^*$). Os polímeros conjugados apresentam *gap* eletrônico na faixa de 1 eV a 3,5 eV, caracterizando-os como um material semicondutor. Como moléculas poliméricas podem ser facilmente oxidadas ou reduzidas através de transferência de carga com um dopante, é relativamente fácil produzir um polímero semicondutor dopado. A mobilidade dos portadores de carga e a densidade destas cargas são altas o suficiente para se obter altos níveis de condutividade elétrica [15,16].

Do ponto de vista energético, o diagrama de energia dos orbitais ligantes e antiligantes mostra como ocorrem transições eletrônicas em orbitais moleculares de dois átomos de carbono hibridizado sp^2 . Nos átomos de carbono sp^3 a diferença de energia entre os níveis $\sigma-\sigma^*$ é muito grande do ponto de vista quântico e isso caracterizará o sólido como isolante, uma vez que essa transição dificilmente ocorrerá. Entretanto, os carbonos sp^2 abrem a possibilidade das transições $\pi - \pi^*$, pois o “*gap*” de energia é menor caracterizando esse material com semicondutor orgânico. Ainda temos a situação dos materiais onde o “*gap*” é tão pequeno que pode ser desprezado do ponto de vista quântico, situação essa que caracteriza os materiais com condutores [17]. Essas situações estão representadas na Figura 6.

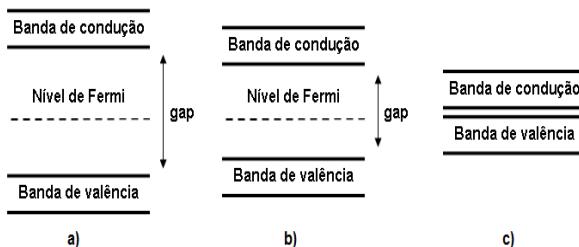


Figura 6 – a) Carbonos sp^3 com alto *gap* de energia caracterizando um isolante sistema $\sigma-\sigma^*$, b) carbono sp^2 com *gap* que classifica o material como semicondutor sistema $\pi - \pi^*$ e c) material com *gap* muito pequeno indicando um condutor elétrico natural.

2.2.2 Polímeros Conjugados Luminescentes

Em 1989 um grupo de pesquisadores da Universidade de Cambridge construiu o primeiro dispositivo orgânico eletroluminescente [18] depositando o polímero poli (para-vinileno) PPV em um eletrodo injetor de buracos ITO (óxido de índio-estanho) e um eletrodo injetor de elétrons, o Al (alumínio), como mostra a Figura 7 [1]. A estrutura do dispositivo foi montado sobre um substrato de vidro para fornecer sustentação mecânica. O ITO apresenta transparência na região visível propiciando a transmissão de luz, além de ser condutor do tipo p. Esse primeiro dispositivo, não muito eficiente, mostrou a possibilidade de materiais orgânicos eletroluminescentes e despertou o interesse de grupos de pesquisa em todo o mundo. O desenvolvimento de OLEDs (“*organic light emitting diodes*”), atualmente, já comprova seu funcionamento por milhares de horas, e são empregados na produção de telas para TV e outros dispositivos [7].

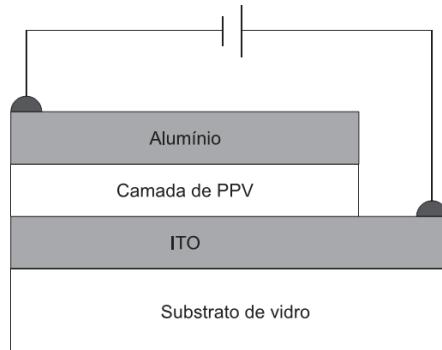


Figura 7 - Representação da estrutura do primeiro OLED de PPV [1].

O processo que converte energia elétrica em luminosa nos polímeros ocorre da mesma forma que nos semicondutores inorgânicos cristalinos. É necessário introduzir elétrons na “banda de condução” do polímero conjugado (banda π^*) e ao mesmo tempo, gerar estados desocupados na “banda de valência” (banda π). Assim, é produzida uma das condições que permite aos elétrons decair da “banda de condução” para “banda de valência” emitindo fôtons, processo denominado eletroluminescência. O processo de injeção de buracos e de elétrons em um polímero eletroluminescente é realizado colocando um eletrodo metálico e um semicondutor entre as fases do filme de polímero e aplicando uma diferença de potencial entre os mesmos. A Figura 8 mostra esse processo para o caso do polímero PPV,

onde, nesse caso, o alumínio é responsável pela injeção de elétrons enquanto o ITO funciona com injetor de buracos. Com essa configuração obtemos um ciclo de portadores entre as camadas e com seu decaimento a emissão de fótons. O decaimento dos elétrons da banda de condução para a banda de Valencia ocorre de acordo com o esquema mostrado na Figura 8, onde na estrutura ITO/PPV/Al os elétrons são transportados do catodo (Al) para o nível LUMO do polímero enquanto que os buracos são emitidos do anodo (ITO) para o nível HOMO do polímero. Após a condução de cargas no material, há formação de pares elétron-buraco, denominados excitons, cuja recombinação da origem à emissão de fótons com frequência ν que depende do gap de energia do polímero.

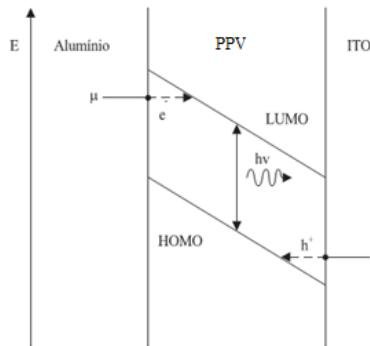


Figura 8 - Estrutura do OLED ITO/Polímero Luminescente/Al durante o decaimento de um elétron do LUMO para o HOMO [1].

O PPV apresenta uma emissão verde-amarelada [19]. Já outros polímeros derivados do PPV, cujas estruturas químicas são mostradas na Figura 9a, produzem emissão luminosa centrada em comprimentos de onda ligeiramente deslocados daquela observada no PPV, permitindo a construção de dispositivos emissores de luz em diferentes cores pela simples modificação química dos grupos laterais [1]. A modificação química dos polímeros, Figura 9, faz com que a energia de emissão assuma valores diferentes, (1) 2,32 eV, (2) 2,07 eV, (3) 2,24eV e (4) 2.17 eV [20], por exemplo. Outra forma possível de se obter outros comprimentos de onda de emissão é a modificação do comprimento de conjugação da cadeia principal, como mostrado a na Figura 9b, na qual variando o grau de conjugação no intervalo de 1 a 4 obtém-se emissão do azul ao vermelho [21].

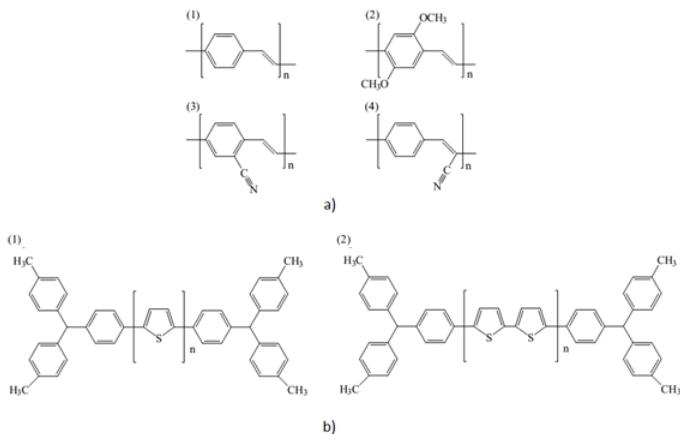


Figura 9 – a) Estrutura molecular do PPV (1) e de alguns polímeros derivados do PPV: (2) poli (2,5-dimetoxi- para fenileno vinileno), (3) poli (2-ciano- para fenileno vinileno) e (4) poli (8- ciano- para fenileno vinileno). **b)** Exemplo de oligômeros usados em OLEDs com (1) grau de conjugação $n=1$ e (2) peso molecular $n=2$, a variação do peso molecular altera a região de emissão do dispositivo [1]

O modelo Físico para um polímero parte do entendimento de sua estrutura molecular. Nos polímeros conjugados identificamos pelo menos um caminho com sequências de ligações simples e duplas entre os carbonos adjacentes, conforme mostrado na Figura 2. Definimos como grau de conjugação n , o número de unidades monoméricas sem interrupção da conjugação da cadeia polimérica, como mostra a Figura 10 onde o monômero do polímero poli (8- ciano- para fenileno vinileno) é mostrado. O número de repetições desse monômero determina então o grau de conjugação do polímero que, por sua vez, é determinante na forma de linha dos espectros de absorção e emissão do mesmo, como discutido anteriormente e mostrado na Figura 9.

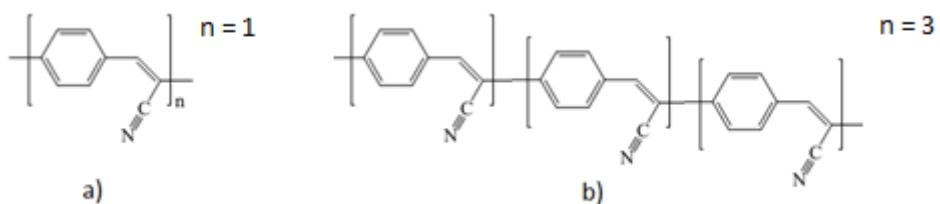


Figura 10 - a) Unidade monomérica e **b)** grau de conjugação $n = 3$ para o oligômero poli (8- ciano- para fenileno vinileno).

Uma cadeia polimérica pode ser formada por segmentos com diferentes graus de conjugação n , sendo que cadeias com menor grau de conjugação apresentam maior confinamento eletrônico, considerando um modelo de partícula em uma caixa de potencial, por exemplo [22]. Isso justifica o fato dos espectros de absorção dos polímeros conjugados

serem alargados, quando comparados com semicondutores inorgânicos, por exemplo. Uma distribuição de graus de conjugação, ou comprimentos de conjugação, ocorre ao longo da cadeia principal dos polímeros conjugados, produzindo diferentes confinamentos e, por sua vez, alargando o espectro de absorção. O centro do espectro de absorção mostra onde se concentra a maior distribuição de comprimento de conjugação de uma amostra polimérica. A quebra da conjugação, portanto não é simétrica ao longo da cadeia principal de um polímero conjugado e ocorre devido a defeitos conformacionais, como torções e degradações, como oxidação. A Figura 11 mostra um modelo de uma cadeia polimérica onde se tem diferentes comprimentos de conjugação n e as regiões onde ocorrem as quebras de conjugação.

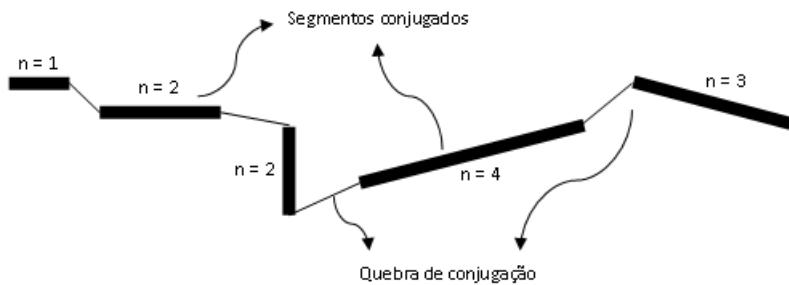


Figura 11 – Modelo de cadeia polimérica principal de um polímero hipotético com diferentes comprimentos de conjugação n e quebras de conjugação [22].

Então, o modelo físico de uma cadeia polimérica é similar ao de confinamento de uma partícula em um poço quântico quadrado unidimensional. Este modelo empregado no presente trabalho para descrever as propriedades ópticas do LAPPs16. A Figura 12 mostra esquematicamente uma cadeia polimérica com diferentes comprimentos de conjugações e a estrutura de bandas.

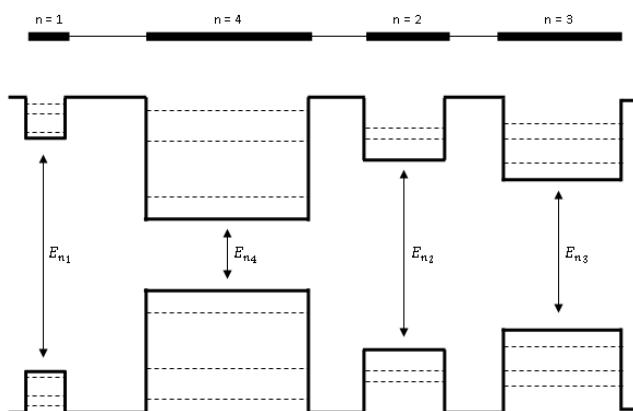


Figura 12 - Modelo de confinamento unidimensional para uma cadeia polimérica com diferentes comprimentos de conjugação, $E_{n_1} > E_{n_2} > E_{n_3} > E_{n_4}$ [22]

A emissão de radiação ocorre da seguinte forma: as moléculas absorvem radiação e os mecanismos de transferência de energia são ativados, transferindo energia de comprimentos de conjugação menores para maiores, via transferência intra ou intermoleculares, isso faz com que a radiação emitida se concentre em comprimentos de conjugação maiores e então apresente um espectro de emissão mais estreito que o espectro de absorção.

2.3 Blendas Poliméricas

Blenda polimérica consiste na mistura física ou química de mais de um polímero. Entretanto, misturas poliméricas homogêneas são difíceis de serem formadas devido à imiscibilidade inerente à maioria dos pares de polímeros, resultante de fatores termodinâmicos. Forças secundárias como van der Waals, dipolo-dipolo e ligações de hidrogênio são os agentes de interação entre partículas. Assim, temos alguns pares miscíveis que dão origem a blendas miscíveis, enquanto que a maioria forma blendas não miscíveis.

A preparação de blendas poliméricas pode ser feita por diversos métodos. Os mais corriqueiros são a mistura mecânica (*melt mixing*), que consiste na mistura dos polímeros fundidos, e a evaporação de solvente (*casting*), que consiste na mistura de soluções dos componentes poliméricos acompanhada de evaporação do solvente. A mistura mecânica é a metodologia mais utilizada industrialmente por motivos econômicos, principalmente de termoplásticos, e permite produção de blendas em grande escala. Já o método de evaporação de solvente é mais empregado a nível científico, pois é viável para pequenas quantidades. Outro método de preparação de blendas é a co-precipitação, onde os dois polímeros são dissolvidos em um solvente comum e misturados sob agitação, em seguida são misturados em um solvente onde ocorre a precipitação da blenda.

2.4 Transferência de Energia

O processo de transferência de energia entre duas moléculas ocorre, principalmente, devido a sua interação bipolar. Nesse caso temos a molécula doadora em estado eletrônico excitado transferindo energia para outra molécula aceitadora que se encontra no estado fundamental.

A dinâmica de transferência de energia entre duas moléculas hipotéticas, doadora e aceitadora, está representada na Figura 13. Um cromóforo A em uma cadeia polimérica absorve energia $h\nu$ e pode transferir sua energia para outro B no estado fundamental. Esse segundo cromóforo B pode transferir energia para outro também no estado fundamental. Essa transferência sequencial, de um estado para o próximo pode resultar na migração de energia por um grande numero de grupos equivalentes [23]. Nos polímeros conjugados e emissores de luz a transferência de energia tende para moléculas com comprimento de conjugação maiores, ou seja, menor lacuna de energia. A probabilidade de transferência energética é, entre outros fatores, função da proximidade entre duas moléculas vizinhas.

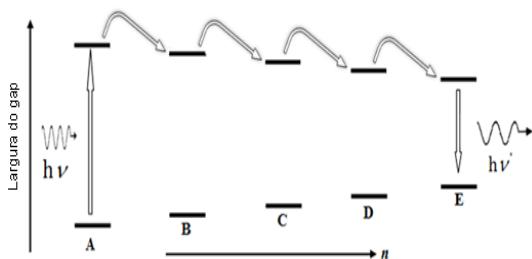


Figura 13 - Dinâmica de transferência não radiativa de energia entre segmentos conjugados em uma cadeia polimérica.

A transferência de energia, que requer uma interação entre as moléculas doadora e aceitadora, é um processo não radiativo. Uma superposição entre o espectro de emissão do doador e o espectro de absorção do aceitador nesse caso é necessária [24]; a Figura 14, mostra esse processo. Em geral, esta superposição se deve às muitas transições eletrônico-vibacionais da espécie doadora e aceitadora, ou seja, ambas as espécies podem entrar em ressonância dependendo de suas proximidades.

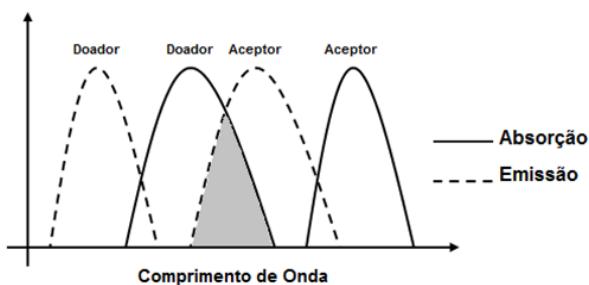


Figura 14 - Ilustração da superposição do espectro de emissão do doador com o espectro de absorção do aceitador [24].

Diferentes mecanismos podem explicar o fenômeno de transferência de energia não radiativa que depende da natureza das interações entre as moléculas doadoras e

aceitadoras. Temos por exemplo o mecanismo de Förster e o mecanismo de Dexter [25,26,22,27]. A transferência de energia pelo mecanismo de Förster tem natureza dipolar e pode ser visualizada como um efeito antena. Esse modelo de transferência de energia consiste na transferência não radiativa da energia de um doador no estado excitado para um receptor, devido a interações do tipo dipolo-dipolo de longo alcance. Para que ocorra a transferência de energia é necessária uma condição ressonante entre as oscilações dos campos elétricos do estado excitado do doador e do estado fundamental do receptor, além da superposição entre a emissão do doador e a absorção do receptor e de uma orientação espacial entre os dipolos elétricos dos dois estados diretamente envolvidos, esse fenômeno geralmente é responsável por transferências a distâncias maiores do que 20 Å. Já a transferência do tipo Dexter envolve uma redistribuição de elétrons, a chamada supertroca, na qual ocorre a troca simultânea de dois elétrons entre doador e receptor. Neste mecanismo, a fim de obedecer à restrição de spin, é necessário que ocorra a conservação global de spin no sistema. Isso permite que este mecanismo opere em um grande número de complexos nos quais o estado excitado relevante é um estado proibido por spin, ou seja, para compostos onde ocorre cruzamento inter-sistemas.

A transferência radiativa ocorre pela absorção por uma molécula B de um fóton emitido por uma molécula A. É provável que a distância média entre A e B seja maior do que o comprimento de onda do fóton emitido. Nesse caso, não é necessária nenhuma interação entre os pares para ocorrer à transferência, mas depende de uma superposição espectral da absorbância da molécula B e da emissão da molécula A e da concentração dos dopantes [24]. Uma transferência radiativa é um processo que ocorre em duas fases: um fóton emitido por um doador A é absorvido por um aceitador B [24,28]. As equações 3.1 e 3.2 abaixo simplificam este processo, onde A^* representa o estado excitado, A o estado fundamental de uma molécula A, B^* representa o estado excitado da molécula B e $h\nu$ é a energia absorvida ou emitida nessa transição.



2.5 Agregados e Excímeros

Um dímero é uma espécie química composta por duas subunidades estruturalmente semelhantes denominados monômeros. Um excímero, termo derivado de “dímero excitado”, é um dímero de vida curta ou uma molécula heterodimérica composta por duas espécies, onde pelo menos uma delas está em um estado eletrônico excitado.

Para altas concentrações de uma solução, aumenta-se a possibilidade de formação de agregados moleculares no estado fundamental, como dímeros e trímeros. Essa formação muda os espectros de absorção e de fluorescência, em geral deslocando-os para o vermelho. A interação entre cromóforos paralelos é responsável pela formação de agregados moleculares, formando novas espécies no estado fundamental devido às interações serem muito fortes. Nesse caso, a distância entre as unidades paralelas devem ser pequenas o bastante para que a superposição dos orbitais moleculares ocorra. Por espectroscopia de absorção óptica não é possível detectar essa espécie que ocorrem somente no estado excitado.

2.7 Relaxação Térmica em Polímeros

Os processos de relaxação nos polímeros ocorrem a diferentes temperaturas e, portanto, tem diferentes energias de ativação térmicas, sendo essa uma função do tamanho dos seguimentos envolvidos e das interações moleculares [29]. Os mais diversos movimentos moleculares podem ocorrer nas cadeias poliméricas com a variação da temperatura, sendo os movimentos condicionadas de quantidades específicas de energia e por sua vez em determinadas temperaturas. Essas relaxações modificam as propriedades físicas dos polímeros em maior ou menor grau. Os processos de relaxação estão diretamente associados a mobilidades das unidades estruturais que compõem um polímero. O aumento da temperatura pode fornecer a energia necessária para ativar o movimento dessas unidades estruturais e, portanto, pode permitir a identificação dessas temperaturas [29].

A aplicabilidade de polímeros está diretamente relacionada ao conhecimento de suas temperaturas de relaxação estrutural. Estudos, esses, que datam desde 1920 [30]. Durante o processo de relaxação do polímero ocorrem diversos tipos de alterações atribuídas a

movimentos da cadeia polimérica que são denominadas de α , β , γ , δ , ... conforme mostra, por exemplo, Figura 15 para o polímero PMMA [31]. A relaxação α envolve movimentos ou deformações da macromolécula dentro de regiões interfaciais produzindo mobilidade das cadeias principais, já a relaxação β não é bem esclarecida, mas é comumente atribuída a movimentos de ramificações da cadeia presentes na fase amorfa [32]. Muitos pesquisadores mostraram que a relaxação γ não é uma única relaxação, mas sim um conjunto sobreposto de relaxações [33].

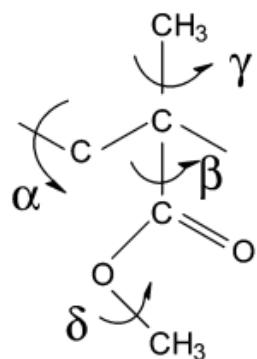


Figura 15 - Ilustração das possíveis relaxações moleculares do PMMA [31]. Na ordem crescente de temperatura temos as relaxações δ , γ , β e α .

Desde a década de 70 a luminescência é utilizada na determinação de temperaturas de relaxação de polímeros, devido ao fato que o ambiente químico em volta da molécula luminescente se altera durante o processo transferência não radiativa [34]. Assim, ao sofrer um processo de relaxação o polímero pode alterar os mecanismos de emissão de uma molécula luminescente, alterando por vez a intensidade total de emissão dessa molécula. Isto mostra que o método de luminescência é interessante do ponto de vista prático e simples para se determinar as temperaturas de relaxação de um polímero. Entretanto, as temperaturas de relaxações de polímeros e seus mecanismos no nível de movimento moleculares ainda é um assunto controverso, mesmo para polímeros bastante estudados [30], estudos Ressonância Magnética Nuclear (RMN) com polietilenos lineares mostraram que a relaxação α não é única e que relaxações observadas por métodos mecânicos, dielétricos e por medidas de RMN, observadas na mesma faixa de temperatura causam o mesmo modo de movimento molecular [35], por exemplo.

CAPÍTULO 3 - CARACTERIZAÇÕES

3.1 Caracterização Óptica e Estrutural

Uma vez constituídas as amostras é necessário conhecer os diferentes fatores que afetam sua estrutura eletrônica. Para esta pesquisa usamos várias técnicas de caracterização óptica a saber: espectroscopia de absorção no UV-visível, fotoluminescência (PL), fotoluminescência de excitação (PLE) e elipsometria de emissão (EE). Estas técnicas constituem um grupo muito importante de ferramentas no estudo de semicondutores em geral, pois através destas pode-se obter informações sobre transferência de energia, grau de polarização da luz emitida, densidade de estados e eficiência quântica de emissão, por exemplo. Isso nos permite determinar, não só o tamanho, a orientação e a interação entre os domínios formados, mas os possíveis defeitos, tais como agregação molecular. Deste modo, são possíveis indicar os melhores procedimentos de sínteses e processamento de materiais para aperfeiçoar suas características optoeletrônicas.

3.2 Absorção

A absorção de radiação eletromagnética pode provocar transmissões eletrônicas em uma molécula, promovendo elétrons do estado fundamental para estados excitados. As transições de menor energia para os polímeros conjugados são $\pi \rightarrow \pi^*$ e são observadas na região do UV-Vis. A inércia dos núcleos atômicos, da ordem de alguns nano segundos, e a dos elétrons na ordem de alguns pico segundos, permite-nos separar o movimento atômico do movimento dos elétrons, aproximação de Born-Oppenheimer [28]. As transições eletrônicas na absorção seguem o princípio de Franck-Condon [28,36]. A Figura 16 traz a representação da absorção de uma molécula orgânica, onde as energias dos estados excitado e fundamental dependem das coordenadas de configuração, a qual representa a posição dos núcleos atômicos. Para cada nível eletrônico (~1 a 2 eV) existem diferentes modos vibracionais (~100 meV), cada qual com uma energia específica, representado pelas linhas horizontais. As transições do tipo Franck-Condon estão representadas por linhas verticais, podendo ocorrer entre diferentes modos vibracionais do estado fundamental para o estado excitado. A intensidade da transição entre os dois estados depende da superposição das funções de onda, ou do chamado fator de Franck-Condon.

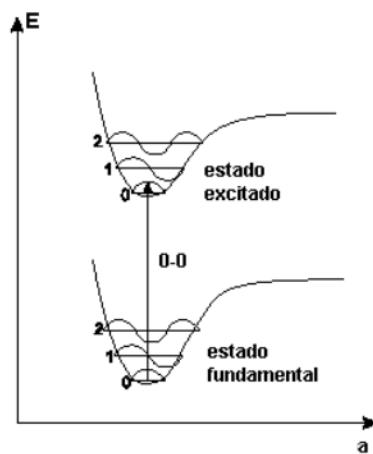


Figura 16 - Níveis energéticos, absorção molecular.

3.3 Absorção Molecular no UV/vis

Trata-se da absorção da radiação eletromagnética de comprimentos de onda na faixa entre 160 e 780 nm. Comprimentos de onda inferiores a 150 nm são altamente energéticos que podem levar à ruptura de ligações químicas, acima de 1100 nm, onde a energia é relativamente baixa. Devido ao grande número de estados vibracionais, um espectro de absorção no UV/Vis apresenta um formato alargado. Para um polímero conjugado com uma distribuição de segmentos conjugados, tal como o da Figura 12, estes espectros se alarga mais ainda devido à contribuição de cada tamanho n , tal como mostra, hipoteticamente, a Figura 17.

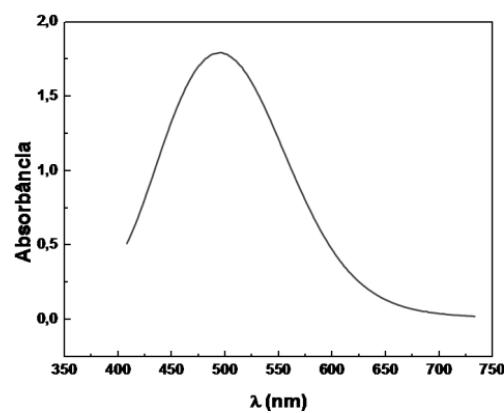


Figura 17 - Banda de absorção no UV-vis, para um polímero hipotético.

3.4 Lei de Beer-Lambert

A lei de Beer-Lambert, também conhecida como lei de Beer-Lambert-Bouguer ou simplesmente como lei de Beer, é uma relação empírica entre a absorção de luz e as propriedades do material. A lei de Beer foi descoberta independentemente e de diferentes maneiras por Pierre Bouguer em 1729, Johann Heinrich Lambert em 1760 e August Beer em 1852 [24]. A absorbância de uma amostra está associada às características físicas da mesma, como: composto químico, concentração de materiais constituintes e espessura, aqui determinada por caminho óptico. A absorbância é representada quantitativamente na Figura 18, que mostra a intensidade de luz incidente I_0 e a intensidade de luz emergente I .

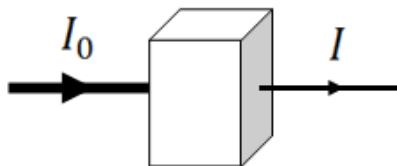


Figura 18 – Representação da absorbância por uma amostra indicando que a intensidade de luz incidente I_0 na amostra será maior ou igual à intensidade de luz emergente I .

A variação de intensidade da luz dI ao longo do caminho óptico na amostra é proporcional à concentração de moléculas absorventes, c , e à própria intensidade I . Como a intensidade decresce com a distância percorrida, assim, teremos a equação 3.1.

$$\frac{dI}{dx} = -Ic\varepsilon_{(\lambda)} \quad (3.1)$$

onde ε é denominado absorvidade molar e depende do comprimento de onda (λ) incidente. Como mostra à equação 3.1 a absorção é uma função da concentração molar c da amostra. Sendo assim, para amostras com os mesmos materiais e espessuras iguais, mas com concentrações diferentes, teremos maiores ou menores intensidades de absorção. Se considerarmos sucessivas absorções da energia radiante por várias amostras idênticas de espessura dx , teremos que a absorção irá, nesse caso, reduzir a intensidade sempre no mesmo percentual assim podemos escrever a equação 3.2 a partir da equação 3.1.

$$\frac{1}{I} dI = -c\varepsilon_{(\lambda)} dx \quad (3.2)$$

Integrando equação 3.2, o lado esquerdo de I_0 a I e o lado direito de $x = 0$ a $x = b$, onde b é a espessura da amostra, teremos a equação 3.3.

$$\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = -c\varepsilon_{(\lambda)}b \quad (3.3)$$

Ainda, é fácil concluir que, independente das variáveis impostas para a absorção relativa, $\frac{I}{I_0}$, teremos que para uma amostra constituída com determinados elementos absorvedores em sua matriz transparente, que a forma da banda de absorção não será modificada, ou seja, apresentará o mesmo comprimento de onda nos máximos de absorção e mesma largura de banda.

3.5 Fotoluminescência

Em 1603 Bolognian Vincenzo Cescariolo observou que uma amostra de sultato de Bário emitia luz avermelhada no escuro por certo tempo [33]. Assim se descobriu acidentalmente a luminescência em sólidos. Stokes em 1852 inventou o termo fluorescência. Stokes estabeleceu que a fluorescência era um processo de emissão e propôs o princípio que hoje conhecemos como “Lei de Stokes”, estabelecendo que o comprimento de onda de uma emissão é sempre maior que o da excitação. Outros termos, como fotoluminescência, catodo luminescência, anodo luminescência, radioluminescência e luminescência de raios-X, estão relacionados com o tipo de excitação e são todos fenômenos de fluorescência. Em 1867 a fluorescência foi sugerida para fins analíticos por Goppelsröder, para a análise do Alumínio por meio da fluorescência de uma de suas ligas [37]. A denominação luminescência, que é uma tradução grega de lúcifer (aquele que tem luz), foi introduzida por Eilhardt Wiedemann em 1888, para distinguir a emissão de luz termicamente estimulada, da emissão por moléculas que são excitadas por outros meios sem aumentar sua energia cinética média [33]. Assim, emissões tendo uma intensidade luminosa maior que a emissão de um corpo negro naquela frequência e à mesma

temperatura foram classificadas como luminescência por Wiedemann e o tipo de excitação foi utilizado para classificar o tipo de luminescência, classificação esta que permanece válida até os tempos atuais.

O processo de emissão espontânea em um material semicondutor ocorre em quatro etapas bem definidas: excitação, relaxação, termalização e recombinação. Na fotoluminescência, a incidência de luz com maior energia que o “gap” do material, cria pares de elétron-buraco devido à promoção de elétrons de seus níveis fundamentais na banda de valência (HOMO) para níveis excitados na banda de condução. Em seguida, o excesso de energia adquirido pelos portadores é dissipado na rede via fônlons, processo esse denominado relaxação. A termalização ocorre em seguida, onde os pares elétron-buraco tendem a ocupar estados de mais baixa energia no fundo da banda de condução. Depois de decorrido um intervalo de tempo, em geral de 1 ns a 1ps (10^{-9} a 10^{-12} segundos), o elétron recombina com o buraco voltando ao nível fundamental. Assim, a recombinação radiativa gera um fóton (luz) com energia $h\nu$. Esse modelo geral é a fundamentação do processo de fotoluminescência (PL). Mais ainda, o par elétron-buraco pode interagir via potencial de Coulomb formando um exciton, como já discutido nesse trabalho.

A fotoluminescência se divide em basicamente dois tipos: i) a fluorescência que é um processo extremamente rápido de emissão da radiação absorvida ($t \sim \text{ns}$) e ii) a fosforescência onde a emissão se prolonga mesmo após a radiação estimulante ser retirada ($t \sim \mu\text{s}$ a ms).

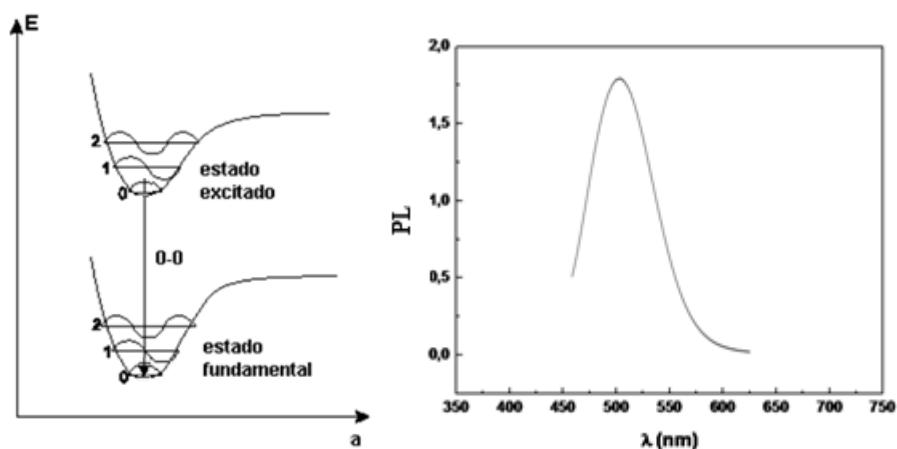


Figura 19 - a) Níveis energéticos, emissão molecular, **b)** Banda de emissão no UV-vis, para um polímero hipotético.

3.6 Difração de Raios-X

Os raios X são gerados, através da desaceleração de elétrons, em alvos após uma aplicação de uma diferença de potencial na ordem 10^4 a 10^7 volts [38]. Os quais, são subitamente retardados por uma colisão com um alvo, onde parte da energia desses elétrons é convertida em raios X. A diferença de potencial acelerador varia de acordo com a finalidade dos raios X produzidos, conforme mostra a Tabela 1.

Tabela 1 – Relação entre o potencial acelerador e aplicação de raios-X [39]

Potencial acelerador (kV)	Aplicação
10 – 50	Cristalografia
40 – 130	Radiografia médica
10 – 150	Radioterapia superficial
200 – 500	Radioterapia profunda
200 – 2000	Radiografia industrial

Um dos métodos apropriados para a caracterização de polímeros é a Difração de Raios-X. Foi em 1912 com o físico alemão Von Laue que sugeriu a difração de raios-X em cristais e posterior interesse dos físicos ingleses W. H. Bragg e W. L. Bragg que formularam ainda em 1913, uma equação muito simples equação 3.4 para prever os ângulos onde seriam encontrados os picos de intensidade máxima de difração conhecida como Lei de Bragg [39].

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (3.4)$$

Raios-X, assim como a luz e a radiação ultravioleta, são ondas eletromagnéticas cujo comprimento de onda varia de 0,1 a 100 Å e apresenta grande poder de penetração nos materiais devido à alta energia dos fótons, perdendo em termos energéticos apenas para a radiação gama (meV) [38]. Quando um feixe monocromático de raios-X incide sobre uma amostra ocorre difração, pois o mesmo tem comprimento de onda menor que os espaçamentos entre os átomos e planos atômicos do material a ser caracterizado. A intensidade da difração é uma função do ângulo de incidência e o pico máximo de

intensidade difratada ocorre em um ângulo que depende da estrutura do material estudado. No cálculo da intensidade da difração, cada átomo pode ser considerado como sendo um centro espalhador, considerando os elétrons simetricamente distribuídos em torno do núcleo. O fator de espalhamento de um átomo depende de seu número atômico **Z** e varia com $\text{sen}(2\theta)/\lambda$, onde 2θ é o ângulo entre os feixes transmitidos e difratados e λ é o comprimento de onda da fonte de radiação. [39]. Esta técnica possibilita resolver problemas envolvidos na determinação de estruturas cristalinas. A Lei de Bragg determinou a estrutura do NaCl, primeiro cristal a ser formalmente caracterizado por difração de raios-X, transformando essa técnica na primeira ferramenta eficiente para determinar a estrutura cristalográfica de materiais sólidos cristalinos [39] o que popularizou essa técnica e a tornou praticamente obrigatória na caracterização de matérias. Além disso através dos raios-X podemos identificar diversos estados de ordenamento da matéria, por exemplo. A Figura 20 mostra a interação de raios-X com a matéria e as variáveis envolvidas nessa interação que permitem as medidas.

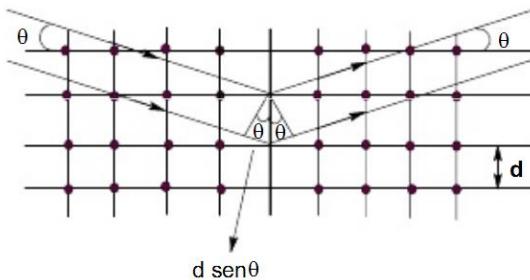


Figura 20 - Interação de raios-X com uma estrutura cristalina.

Os polímeros, em geral são, moléculas muito grandes com variações de tamanhos distribuídos irregularmente, fato esse que dificulta a formação de cristais orgânicos necessários para a determinação de estruturas cristalográfica. Os polímeros apresentam padrões de difração semelhantes aos dos materiais cristalinos na forma de pó, ou seja, reflexões de Bragg distintas, entretanto o difratograma é alargado e tem espalhamento difuso.

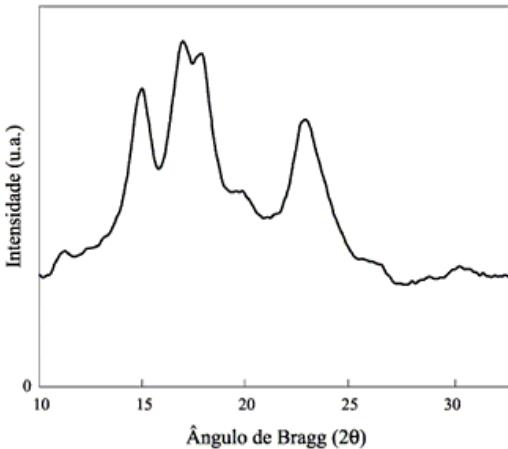


Figura 21 – Exemplo de difratograma de raios X para um polímero termoplástico poli (tereftalato de etileno) PTE. Os picos no difratograma permitem a observação da cristalinidade do polímero estudado.

Quando há conservação da energia entre a incidência da radiação na amostra e a radiação difratada, o espalhamento é dito coerente, nessa situação a radiação espalhada terá o mesmo comprimento de onda incidente. Mas, se os fótons espalhados perderem energia na interação com a matéria o espalhamento é dito incoerente e o comprimento de onda espalhado é maior que o incidente. Nesse último caso as medidas devem ser corrigidas. Em um espalhamento coerente a interferência dos raios difratados por planos diferentes podem gerar interferência construtiva ou destrutiva e, com base nessa diferença e a da lei de Bragg podemos caracterizar estruturalmente os diversos materiais.

3.7 Polarização da Luz

Toda onda eletromagnética e, portanto, a luz, tem a propriedade denominada de polarização, que descreve como o campo eletromagnético se propaga ao longo de uma direção. Propriedade essa particular de ondas transversais. Isso significa que podemos observar o campo elétrico oscilando em direções particulares e filtrá-lo da forma que nos convier. A propagação de uma onda plana é representada pela Figura 22, onde \vec{k} é o vetor de onda, ou seja, a direção de propagação da onda no espaço, sendo que este tem componentes nas direções x, y e z em um sistema de coordenadas retangulares. Os vetores $\hat{\epsilon}_1$ e $\hat{\epsilon}_2$ são vetores simultaneamente perpendiculares a \vec{k} e formam o plano que contém os

campos elétrico e magnético da onda propagante. Em um sistema de coordenadas retangulares o vetor \vec{k} tem a direção do eixo z, por exemplo.

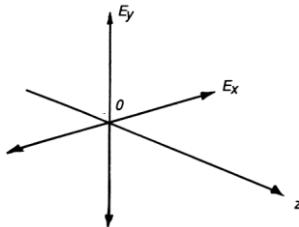


Figura 22 - Componentes do campo elétrico oscilando nos eixos x e y enquanto o vetor de onda está na direção do eixo z. [40]

A polarização da luz se divide fundamentalmente em três tipos: luz linearmente polarizada, luz circularmente polarizada e luz elipticamente polarizada. O que difere os tipos fundamentais de polarização é a intensidade das componentes do vetor campo elétrico e a diferença de fase entre suas componentes. Uma onda plana, com o campo elétrico oscilando no tempo e propagando no espaço é dado pela equação 3.5 [41].

$$\vec{E}_{(r,t)} = \hat{\epsilon}_1 E_1 + \hat{\epsilon}_2 E_2 \quad (3.5)$$

As componentes E_1 e E_2 são linearmente polarizadas nas direções $\hat{\epsilon}_1$ e $\hat{\epsilon}_2$ respectivamente, e tem vetores polarização dados por $\hat{\epsilon}_1$ e $\hat{\epsilon}_2$. É importante notar que $\hat{\epsilon}_1 \cdot \hat{\epsilon}_2 = 0$. Como se trata de ondas planas, suas componentes podem ser escritas pela equação 3.6 [41].

$$\begin{aligned} \vec{E}_1 &= \hat{\epsilon}_1 \epsilon_1 e^{(ikr-i\omega t)} \\ \vec{E}_2 &= \hat{\epsilon}_2 \epsilon_2 e^{(ikr-i\omega t)} \end{aligned} \quad (3.6)$$

sendo ϵ_1 e ϵ_2 as amplitudes complexas das ondas componentes, ω a frequência do campo elétrico e t o tempo. Um fato importante no contexto dessa análise diz respeito à frequência angular do campo elétrico ω , como se pode perceber nas equação 3.6, ω é uma constante. Isso significa que toda análise é realizada com base em uma onda eletromagnética monocromática. Assim, podemos somar as duas componentes e escrever a equação 3.7.

$$\vec{E}_{(r,t)} = (\hat{\epsilon}_1 \epsilon_1 + \hat{\epsilon}_2 \epsilon_2) e^{(ikr - i\omega t)} \quad (3.7)$$

Uma onda oscilando com amplitude complexa em função de $e^{i\theta}$, em uma direção que forma um ângulo γ em relação à $\hat{\epsilon}_1$ e com componentes em fase é dada pela equação 3.8 [42].

$$\vec{E}_{(r,t)} = (\hat{\epsilon}_1 + \hat{\epsilon}_2) E_0 e^{i(kr - \omega t + \theta)} \quad (3.8)$$

onde $E_0 e^{i\theta}$ é a amplitude complexa de cada componente [42].

Consideremos, então, a onda se propagando na direção do eixo z com o campo elétrico oscilando no plano z = 0, onde os versores $\hat{\epsilon}_1$ e $\hat{\epsilon}_2$ coincidindo com os eixos x e y, respectivamente. Dessa forma teremos a equação 3.9 [43].

$$\hat{\epsilon}_1 + \hat{\epsilon}_2 = \cos\gamma \hat{i} + \sin\gamma \hat{j} \quad (3.9)$$

Ou ainda a equação 3.8 pode ser escrita como:

$$\vec{E}_{(z,t)} = E_0 e^{i(kz - \omega t + \theta)} \cos\gamma \hat{i} + E_0 e^{i(kz - \omega t + \theta)} \sin\gamma \hat{j} \quad (3.10)$$

A equação 3.10 descreve uma onda propagando no eixo z e oscilando no plano xy com vetor polarização γ . Para $\gamma = \frac{\pi}{4}$ a equação 3.10 se reduz a:

$$\vec{E}_{(z,t)} = \frac{\sqrt{2}}{2} E_0 e^{i(kz - \omega t + \theta)} (\hat{i} + \hat{j}) \quad (3.11)$$

Para $\gamma = 0$ tem-se polarização apenas na direção x e para $\gamma = \frac{\pi}{2}$ a polarização apenas na direção y.

Se considerarmos agora a equação 3.10, contudo, assumindo que as amplitudes são iguais e estão fora de fase teremos:

$$\vec{E}_{(z,t)} = \frac{\sqrt{2}}{2} (E_0 e^{i(kz - \omega t + \theta_x)} \hat{i} + E_0 e^{i(kz - \omega t + \theta_y)} \hat{j}) \quad (3.12)$$

Definindo, $\theta_d = \theta_y - \theta_x$ como a diferença de fase entre as ondas componentes, a equação 3.12 pode ser escrita como:

$$\vec{E}_{(z,t)} = \frac{\sqrt{2}}{2} (E_0 e^{i(kz - \omega t + \theta_x)} \hat{i} + E_0 e^{i(kz - \omega t + \theta_x + \theta_d)} \hat{j}) \quad (3.13)$$

ou,

$$\vec{E}_{(z,t)} = \frac{\sqrt{2}}{2} (E_0 e^{i(kz - \omega t + \theta_x)} \hat{i} + E_0 e^{i(kz - \omega t + \theta_x)} \hat{j}) e^{i\theta_d} \quad (3.14)$$

e ainda,

$$\vec{E}_{(z,t)} = \frac{\sqrt{2}}{2} E_0 (\hat{i} + e^{i\theta_d} \hat{j}) e^{i(kz - \omega t + \theta_x)} \quad (3.15)$$

Se expandirmos o termo $e^{i\theta_d}$ utilizando a formula de Euler, a equação 3.15 será dada por:

$$\vec{E}_{(z,t)} = \frac{\sqrt{2}}{2} E_0 [\hat{i} + (\cos \theta_d + i \sin \theta_d) \hat{j}] e^{i(kz - \omega t + \theta_x)} \quad (3.16)$$

Consideremos então os casos particulares, lembrando que $\theta_d = \theta_y - \theta_x$ é a diferença de fase entre as ondas componentes, $\theta_d = 0$ implica em $\theta_y = \theta_x$, ou seja, componentes em fase, denominada de linearmente polarizada, outro caso importante é $\theta_d = \pm \frac{\pi}{2}$, ou seja, componentes tem defasagem de 90° , dada pela equação 3.17.

$$\vec{E}_{(z,t)} = \frac{\sqrt{2}}{2} E_0 (\hat{i} \pm i \hat{j}) e^{i(kz - \omega t + \theta_x)} \quad (3.17)$$

Se novamente expandirmos o termo, $e^{i(kz - \omega t + \theta_x)}$ da equação 3.17 em funções trigonométricas teremos:

$$e^{i(kz - \omega t + \theta_x)} = \cos(kz - \omega t + \theta_x) + i \sin(kz - \omega t + \theta_x) \quad (3.18)$$

Assim a equação geral será dada por:

$$\vec{E}_{(z,t)} = \frac{\sqrt{2}}{2} E_0 (\hat{i} \pm i \hat{j}) [\cos(kz - \omega t + \theta_x) + i \sin(kz - \omega t + \theta_x)] \quad (3.19)$$

A componente do campo elétrico real, a partir da equação 3.19 será:

$$\vec{E}_{(z,t)} = \frac{\sqrt{2}}{2} E_0 [\cos(kz - \omega t + \theta_x) \hat{i} \mp \sin(kz - \omega t + \theta_x) \hat{j}] \quad (3.20)$$

Como considerado anteriormente as componentes do campo elétrico de mesma amplitude, as equações 3.19 e 3.20 podem ser analisadas em um ponto fixo no espaço, por exemplo, $kz = -\theta_x$. Deste modo temos a equação 3.21.

$$\vec{E}_{(z,t)} = \frac{\sqrt{2}}{2} E_0 [\cos(\omega t) \hat{i} \pm \sin(\omega t) \hat{j}] \quad (3.21)$$

A equação 3.21 mostra que o vetor polarização gira em um círculo no sentido horário (+) ou anti-horário (-), com velocidade angular ω . Essa onda é dita circularmente polarizada pelo fato desse vetor variar sua direção no plano xy. A extremidade do vetor polarização descreve uma trajetória circular quando projetado no plano xy, como mostra a Figura 23.

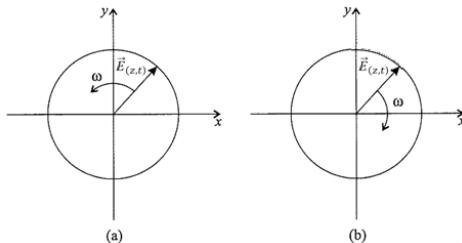


Figura 23 - Ondas circularmente polarizadas. (a) circularmente polarizada a esquerda e (b) circularmente polarizada a direita projetadas no plano xy. [43]

Em um caso mais generalizado teremos as componentes do campo elétrico com amplitudes e fases diferentes, dadas pela equação 3.22.

$$\vec{E}_{(z,t)} = E_{0x} \cos \gamma e^{i(kz - \omega t + \theta_x)} \hat{i} + E_{0y} \operatorname{sen} \gamma e^{i(kz - \omega t + \theta_y)} \hat{j} \quad (3.22)$$

Considerando novamente a relação: $\theta_d = \theta_y - \theta_x$, a equação 3.22 será dada por:

$$\vec{E}_{(z,t)} = (E_{0x} \cos \gamma \hat{i} + E_{0y} \operatorname{sen} \gamma e^{i\theta_d} \hat{j}) e^{i(kz - \omega t + \theta_x)} \quad (3.23)$$

ou ainda, expandindo o termo exponencial, teremos a equação 3.24.

$$\vec{E}_{(z,t)} = [E_{0x} \cos \gamma \hat{i} + (\cos \theta_d + i \operatorname{sen} \theta_d) E_{0y} \operatorname{sen} \gamma \hat{j}] [\cos(kz - \omega t + \theta_x) + i \operatorname{sen}(kz - \omega t + \theta_x)] \quad (3.24)$$

Extraindo da equação 3.24 apenas a parte real, obtemos a equação 3.25.

$$\begin{aligned} \vec{E}_{(z,t)} &= E_{0x} \cos \gamma \cos(kz - \omega t + \theta_x) \hat{i} + E_{0y} \operatorname{sen} \gamma \cos \theta_d \cos(kz - \omega t + \theta_x) \hat{j} \\ &\quad - E_{0y} \operatorname{sen} \gamma \operatorname{sen} \theta_d \operatorname{sen}(kz - \omega t + \theta_x) \hat{j} \end{aligned} \quad (3.25)$$

Escrevendo a equação 3.25 em termos de componentes teremos para as direções \hat{i} e \hat{j} as equações 3.26 e 3.27, respectivamente.

$$\vec{E}_{x(z,t)} = E_{0x} \cos \gamma \cos(kz - \omega t + \theta_x) \hat{i} \quad (3.26)$$

$$\vec{E}_{y(z,t)} = E_{0y} \operatorname{sen} \gamma \cos \theta_d \cos(kz - \omega t + \theta_x) \hat{j} - E_{0y} \operatorname{sen} \gamma \operatorname{sen} \theta_d \operatorname{sen}(kz - \omega t + \theta_x) \hat{j} \quad (3.27)$$

Considerando: $A = E_{0x} \cos \gamma$ e $B = E_{0y} \operatorname{sen} \gamma$, nas equações 3.26 e 3.27, para simplificar a notação reescreveremos essas equações como.

$$\vec{E}_{x(z,t)} = A \cos(kz - \omega t + \theta_x) \hat{i} \quad (3.28)$$

$$\vec{E}_{y(z,t)} = B \cos \theta_d \cos(kz - \omega t + \theta_x) \hat{j} - B \operatorname{sen} \theta_d \operatorname{sen}(kz - \omega t + \theta_x) \hat{j} \quad (3.29)$$

Isolando o termo em coseno na equação 3.28 teremos:

$$\cos(kz - \omega t + \theta_x) = \frac{E_{x(z,t)}}{A} \quad (3.30)$$

Substituindo a equação 3.30 na equação 3.29 teremos:

$$E_{y(z,t)} = B \cos \theta_d \frac{E_{x(z,t)}}{A} - B \sin \theta_d \sqrt{1 - \left(\frac{E_{x(z,t)}}{A}\right)^2} \quad (3.31)$$

ou ainda:

$$AE_{y(z,t)} = B \cos \theta_d E_{x(z,t)} - B \sin \theta_d \sqrt{A^2 - E_{x(z,t)}^2} \quad (3.32)$$

Elevando a equação 3.32 ao quadrado teremos a equação 3.33.

$$A^2 E_{y(z,t)}^2 - 2AB \cos \theta_d E_{y(z,t)} E_{x(z,t)} + B^2 \cos^2 \theta_d E_{x(z,t)}^2 = B^2 \sin^2 \theta_d (A^2 - E_{x(z,t)}^2) \quad (3.33)$$

Fazendo a distributiva do termo entre parênteses, isolando do lado esquerdo os termos que aparecem como funções de $E_{y(z,t)}$ e $E_{x(z,t)}$ na equação 3.33 e lembrando que:

$$\sin^2 x + \cos^2 x = 1 \quad (3.34)$$

finalmente,

$$A^2 E_{y(z,t)}^2 - 2AB \cos \theta_d E_{y(z,t)} E_{x(z,t)} + B^2 E_{x(z,t)}^2 = A^2 B^2 \sin^2 \theta_d \quad (3.35)$$

Percebemos logo que a equação 3.35, acima, é a equação de uma elipse no plano xy com eixo maior na direção, $\left(\cos \frac{\theta_d}{2} \hat{i} + \sin \frac{\theta_d}{2} \hat{j}\right)$ [43]. Nesse caso, temos para uma posição fixa no espaço que o vetor polarização descreve uma elipse no plano xy, quando projetado, com o decorrer do tempo. Assim, a onda é dita elipticamente polarizada como se pode perceber na Figura 24 a extremidade do vetor polarização descreve uma elipse no plano xy.

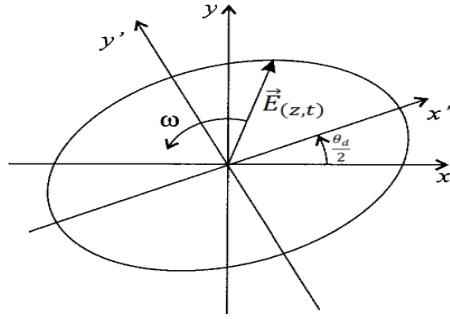


Figura 24 - Vetor polarização de uma onda elipticamente polarizada projetado no plano xy. [40]

3.8 Vetor de Jones

O vetor de Jones é uma descrição abreviada do estado de polarização de uma onda eletromagnética e é definido no espaço complexo, onde a principal vantagem de seu uso consiste na maior facilidade analítica para o desenvolvimento dos cálculos [44]. Por exemplo, temos a intensidade de uma onda eletromagnética, dada em termos dos vetores de Jones pela equação 3.36.

$$I = \vec{E} \cdot \vec{E}^* \quad (3.36)$$

A Tabela 2 mostra os vetores de Jones para os casos de polarização descritos nesse trabalho.

Tabela 2 - Vetores de Jones para várias polarizações [44].

Polarização	γ	Vetor de Jones
Linear horizontal	0	$\vec{E}_{(z,t)} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}$
Linear vertical	$\frac{\pi}{2}$	$\vec{E}_{(z,t)} = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}$
Circular a esquerda	$+\frac{\pi}{4}$	$\vec{E}_{(z,t)} = \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{bmatrix} 1 \\ -i \end{bmatrix}$
Circular a direita	$-\frac{\pi}{4}$	$\vec{E}_{(z,t)} = \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{bmatrix} 1 \\ i \end{bmatrix}$
Elíptica	$0 < \gamma < \frac{\pi}{2}$	$\vec{E}_{(z,t)} = \begin{bmatrix} E_{0x} e^{i\theta_x} \\ E_{0y} e^{i\theta_y} \end{bmatrix}$

3.9 Parâmetros de Stokes

Sabemos que na prática não é possível obter luz monocromática, porém a luz que se propaga por sistemas ópticos nessa pesquisa é quase monocromática, sendo o resultado da composição de ondas com frequências que se situa numa faixa $\Delta\omega$ em torno de ω . É possível analisar o problema se a relação $\frac{\Delta\omega}{\omega}$ for muito pequena [43]. Além disso é necessário analisar o caso em intervalo de tempo muito pequeno para que as flutuações de polarização sejam desprezíveis. Entretanto, o intervalo de tempo deve ser grande o suficiente para considerar vários ciclos de frequência ω . Tais condições impõem sérios cuidados com a precisão e calibração dos aparelhos utilizados e, principalmente, atenção com os procedimentos laboratoriais, sobretudo aqueles que dependem da observação do pesquisador. Sendo assim, assumiremos como constantes as relações dadas pelas equações 3.37 e 3.38 [43].

$$\frac{E_{0x}}{E_{0y}} = \text{constante} \quad (3.37)$$

$$\theta_d = \theta_y - \theta_x = \text{constante} \quad (3.38)$$

A questão a ser respondida será, como se pode determinar, a partir de observações sobre o feixe de luz, o seu estado de polarização com todas as suas peculiaridades?

Para conseguir essa resposta G. G. Stokes em 1852 propôs a determinação de quatro parâmetros observáveis S_0 , S_1 , S_2 e S_3 [41]. Estes consideram o caráter probabilístico do estado de polarização da luz quase monocromática e podem ser determinados apenas por medições de intensidades [41].

A base em que escrevemos o campo elétrico até agora são: \hat{i} e \hat{j} , mas podemos escrever também na seguinte notação conforme equação 3.39:

$$|x\rangle = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}, |y\rangle = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \quad (3.39)$$

Temos também o campo elétrico escrito conforme a equação 3.40, como um vetor de Jones:

$$|E_{(z,t)}\rangle = \begin{bmatrix} E_{0x}e^{i\theta_x} \\ E_{0y}e^{i\theta_y} \end{bmatrix} \quad (3.40)$$

Os parâmetros de Stokes são assim definidos,

$$S_0 = \langle \hat{x} | \vec{E}_{(z,t)} \rangle^2 + \langle \hat{y} | \vec{E}_{(z,t)} \rangle^2 \quad (3.41)$$

$$S_0 = (\langle \hat{x} | \vec{E}_{(z,t)} \rangle^* \langle \hat{x} | \vec{E}_{(z,t)} \rangle) + (\langle \hat{y} | \vec{E}_{(z,t)} \rangle^* \langle \hat{y} | \vec{E}_{(z,t)} \rangle) \quad (3.42)$$

$$S_1 = \langle \hat{x} | \vec{E}_{(z,t)} \rangle^2 - \langle \hat{y} | \vec{E}_{(z,t)} \rangle^2 \quad (3.43)$$

$$S_1 = (\langle \hat{x} | \vec{E}_{(z,t)} \rangle^* \langle \hat{x} | \vec{E}_{(z,t)} \rangle) - (\langle \hat{y} | \vec{E}_{(z,t)} \rangle^* \langle \hat{y} | \vec{E}_{(z,t)} \rangle) \quad (3.44)$$

$$S_2 = 2Re \left[\langle \hat{x} | \vec{E}_{(z,t)} \rangle^* \langle \hat{y} | \vec{E}_{(z,t)} \rangle \right] \quad (3.45)$$

$$S_3 = 2Im \left[\langle \hat{x} | \vec{E}_{(z,t)} \rangle^* \langle \hat{y} | \vec{E}_{(z,t)} \rangle \right] \quad (3.46)$$

Das equações 3.42 a 3.46 teremos:

$$S_0 = \left([1 \ 0] \begin{bmatrix} E_{0x}e^{-i\theta_x} \\ E_{0y}e^{-i\theta_y} \end{bmatrix} \right) \left([1 \ 0] \begin{bmatrix} E_{0x}e^{i\theta_x} \\ E_{0y}e^{i\theta_y} \end{bmatrix} \right) + \left([0 \ 1] \begin{bmatrix} E_{0x}e^{-i\theta_x} \\ E_{0y}e^{-i\theta_y} \end{bmatrix} \right) \left([0 \ 1] \begin{bmatrix} E_{0x}e^{i\theta_x} \\ E_{0y}e^{i\theta_y} \end{bmatrix} \right) \quad (3.47)$$

ou

$$S_0 = E_{0x}^2 + E_{0y}^2 \quad (3.48)$$

$$S_1 = \left([1 \ 0] \begin{bmatrix} E_{0x}e^{-i\theta_x} \\ E_{0y}e^{-i\theta_y} \end{bmatrix} \right) \left([1 \ 0] \begin{bmatrix} E_{0x}e^{i\theta_x} \\ E_{0y}e^{i\theta_y} \end{bmatrix} \right) - \left([0 \ 1] \begin{bmatrix} E_{0x}e^{-i\theta_x} \\ E_{0y}e^{-i\theta_y} \end{bmatrix} \right) \left([0 \ 1] \begin{bmatrix} E_{0x}e^{i\theta_x} \\ E_{0y}e^{i\theta_y} \end{bmatrix} \right) \quad (3.49)$$

ou

$$S_1 = E_{0x}^2 - E_{0y}^2 \quad (3.50)$$

$$S_2 = 2Re \left([1 \ 0] \begin{bmatrix} E_{0x}e^{-i\theta_x} \\ E_{0y}e^{-i\theta_y} \end{bmatrix} \right) \left([0 \ 1] \begin{bmatrix} E_{0x}e^{i\theta_x} \\ E_{0y}e^{i\theta_y} \end{bmatrix} \right) \quad (3.51)$$

$$S_2 = 2Re(E_{0x}e^{-i\theta_x}E_{0y}e^{i\theta_y}) \quad (3.52)$$

$$S_2 = 2Re(E_{0x}E_{0y}e^{i(\theta_y-\theta_x)}) \quad (3.53)$$

$$S_2 = 2Re(E_{0x}E_{0y}[\cos(\theta_y - \theta_x) + i \sin(\theta_y - \theta_x)]) \quad (3.54)$$

ou

$$S_2 = 2E_{0x}E_{0y} \cos(\theta_d) \quad (3.55)$$

e

$$S_3 = 2Im\left([1 \ 0] \begin{bmatrix} E_{0x}e^{-i\theta_x} \\ E_{0y}e^{-i\theta_y} \end{bmatrix}\right)\left([0 \ 1] \begin{bmatrix} E_{0x}e^{i\theta_x} \\ E_{0y}e^{i\theta_y} \end{bmatrix}\right) \quad (3.56)$$

$$S_3 = 2Im(E_{0x}e^{-i\theta_x}E_{0y}e^{i\theta_y}) \quad (3.57)$$

$$S_3 = 2Im(E_{0x}E_{0y}e^{i(\theta_y-\theta_x)}) \quad (3.58)$$

$$S_3 = 2Im(E_{0x}E_{0y}[\cos(\theta_y - \theta_x) + i \sin(\theta_y - \theta_x)]) \quad (3.59)$$

ou

$$S_3 = 2E_{0x}E_{0y} \sin(\theta_d) \quad (3.60)$$

Os parâmetros de Stokes apresentam o seguinte significado físico: S_0 corresponde à intensidade total da onda independente de sua polarização. S_1 está associado à polarização vertical ou horizontal, S_2 está associado à polarização linear a $\pm 45^\circ$ e S_3 está associado à polarização circular. Além disso, o grau de polarização P também é determinado através dos parâmetros de Stokes, como determinado pela equação 3.61 [40].

$$P = \frac{1}{S_0} \left(\sum_{i=1}^3 S_i^2 \right)^{1/2} \quad (3.61)$$

onde os valores do grau de polarização variam de zero a um, informando a percentagem de luz polarizada em relação à intensidade total da onda. A desigualdade dada pela equação 3.62 é válida [40]:

$$S_0^2 \geq S_1^2 + S_2^2 + S_3^2 \quad (3.62)$$

Os parâmetros de Stokes podem ser escritos também na forma vetorial como dado pela equação 3.63 [40], denominado vetor de Stokes.

$$|S\rangle = \begin{bmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} E_{0x}^2 + E_{0y}^2 \\ E_{0x}^2 - E_{0y}^2 \\ 2E_{0x}E_{0y} \cos(\theta_d) \\ 2E_{0x}E_{0y} \sin(\theta_d) \end{bmatrix} \quad (3.63)$$

Podemos também escrever o vetor de Stokes em função dos casos particulares de polarização e intensidade I_0 . A Tabela 3 mostra o vetor de Stokes para alguns casos particulares de luz polarizada.

Tabela 3 - Vetor de Stokes para alguns casos de polarização da luz [40]

Polarização	Vetor de Stokes	Polarização	Vetor de Stokes
Linear horizontal	$S = I_0 \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$	Circular a direita	$S = I_0 \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix}$
Linear vertical	$S = I_0 \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$	Circular a esquerda	$S = I_0 \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix}$

3.10 Formalismos Matricial de Mueller

O formalismo matricial de Mueller para componentes ópticos pode ser utilizado para descrever os efeitos de polarização de um campo eletromagnético [40]. Para modelar estes efeitos de mais de um meio no estado de polarização basta fazer o produto das matrizes de Mueller de cada dispositivo, como indica a Figura 25, onde $\hat{\mathbf{M}}_A$, $\hat{\mathbf{M}}_B$, $\hat{\mathbf{M}}_C$, são as matrizes de Mueller para os componentes ópticos. Temos na Tabela 4 a definição das matrizes de Mueller para vários componentes ópticos.



Figura 25 - Influência de sucessivos dispositivos no estado de polarização da luz

$$|S'\rangle = \hat{M}_C \hat{M}_B \hat{M}_A |S\rangle \quad (3.64)$$

Tabela 4- As Matrizes de Mueller para os vários componentes ópticos convencionais [40].

Dispositivos Ópticos	Matrizes de Mueller	Dispositivos Ópticos	Matrizes de Mueller
Polarizador Linear Horizontal	$\frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$	Quarto de Onda eixo vertical	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$
Polarizador Linear Vertical	$\frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 & 0 \\ -1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$	Quarto de Onda eixo horizontal	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \end{bmatrix}$
Polarizador Linear em 45° à direita	$\frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$	Polarizador Circular à direita	$\frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$
Polarizador Linear em 45° à esquerda	$\frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$	Polarizador Circular à esquerda	$\frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$

No caso de um dispositivo defasador, quarto de onda, por exemplo, a matriz de Mueller para um ângulo ϕ arbitrário é dada pela aplicação do operador rotação T_R , como mostra a equação 3.65.

$$M_\phi = T_{R(-\phi)} M T_{R(\phi)} \quad (3.65)$$

Então o estado de polarização da luz depois de passar pelo quarto de onda é dada pela equação 3.66.

$$|S'\rangle = \hat{M}_\phi |S\rangle \quad (3.66)$$

Com expresso na Tabela 4 a matriz de Mueller de um quarto de onda com eixo de polarização coincidindo com o eixo x é dado pela equação 3.67 [40]

$$M_{qo} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 1 \end{bmatrix} \quad (3.67)$$

Ao ser rotacionado em um ângulo ϕ , a nova matriz será, então, dada por [40]:

$$M_\phi = T_{R(-\phi)} M_{qo} T_{R(\phi)} \quad (3.68)$$

Onde:

$$T_{R(\phi)} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos(\phi) & \sin(\phi) & 0 \\ 0 & -\sin(\phi) & \cos(\phi) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (3.69)$$

Assim teremos:

$$M_\phi = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos(-\phi) & \sin(-\phi) & 0 \\ 0 & -\sin(-\phi) & \cos(-\phi) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos(\phi) & \sin(\phi) & 0 \\ 0 & -\sin(\phi) & \cos(\phi) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (3.70)$$

A matriz de Mueller do quarto de onda rotacionado é então:

$$M_\phi = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos^2(\phi) & \cos(\phi)\sin(\phi) & -\sin(\phi) \\ 0 & \cos(\phi)\sin(\phi) & \sin^2(\phi) & \cos(\phi) \\ 0 & \sin(\phi) & -\cos(\phi) & 0 \end{bmatrix} \quad (3.71)$$

3.11 Elipsometria de Emissão

As medidas de elipsometria de emissão nos permite obter os observáveis (ou parâmetros) de Stokes [45]. A fim de caracterizar o estado de polarização da luz a ser analisada que pode vir de qualquer fonte emissoras [40]. No presente trabalho medidas de elipsometria de emissão consistem em concentrar a luz emitida pela amostra estudada através de lentes, passando primeiro por um quarto de onda rotator e posteriormente por um polarizador fixo. O estado de polarização da luz emitida pela amostra é assim, alterado pelo quarto de onda e analisada pelo polarizador. A intensidade da luz incidente na câmera

CCD do espectrômetro será, então, dado pela aplicação da matriz de Mueller do quarto de onda no estado de luz emitida pela amostra, seguido pela aplicação da matriz de Mueller do polarizador, como mostra a equação 3.72.

$$|S'\rangle = \hat{M}_p \hat{M}_\phi |S\rangle \quad (3.72)$$

O vetor de Stokes da luz analisada, considerando uma placa quarto de onda retardado girado em um polarizador, linear horizontal [40], será dado por:

$$\begin{bmatrix} S'_0 \\ S'_1 \\ S'_2 \\ S'_3 \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos^2(\phi) & \cos(\phi)\sin(\phi) & -\sin(\phi) \\ 0 & \cos(\phi)\sin(\phi) & \sin^2(\phi) & \cos(\phi) \\ 0 & \sin(\phi) & -\cos(\phi) & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{bmatrix} \quad (3.73)$$

Ou seja,

$$|S'\rangle = \begin{bmatrix} S'_0 \\ S'_1 \\ S'_2 \\ S'_3 \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} S_0 + S_1\cos^2(\phi) + S_2\cos(\phi)\sin(\phi) - S_3\sin(\phi) \\ S_0 + S_1\cos^2(\phi) + S_2\cos(\phi)\sin(\phi) - S_3\sin(\phi) \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (3.74)$$

Tal que:

$$|S'\rangle = \begin{bmatrix} S'_0 \\ S'_1 \\ S'_2 \\ S'_3 \end{bmatrix} = \frac{1}{2} (S_0 + S_1\cos^2(\phi) + S_2\cos(\phi)\sin(\phi) - S_3\sin(\phi)) \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (3.75)$$

Sabemos que o vetor de Stokes da luz linearmente polarizada pode ser escrita por [40]:

$$S = I_0 \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (3.76)$$

É fácil obter a intensidade $I_{0(\phi)}$ da luz analisada comparando as equações 3.75 com a equação 3.76, onde obteremos a equação 3.77.

$$I_{0(\phi)} = \frac{1}{2} (S_0 + S_1\cos^2(\phi) + S_2\cos(\phi)\sin(\phi) - S_3\sin(\phi)) \quad (3.77)$$

ou ainda a equação 3.78.

$$I_{0(\phi)} = \frac{1}{2} \left[\left(S_0 + \frac{S_1}{2} \right) + \frac{S_1}{2} \cos(4\phi) + \frac{S_2}{2} \sin(4\phi) - S_3 \sin(2\phi) \right] \quad (3.78)$$

Esta pode ser rearranjada como

$$I_{0(\phi)} = \frac{1}{2} [A - B \sin(2\phi) + C \cos(4\phi) + D \sin(4\phi)] \quad (3.79)$$

A equação 3.79 é denominada equação fundamental da elipsometria de emissão [45], sendo uma série de Fourier truncada, fornecendo valores únicos para os parâmetros A, B, C e D. Os parâmetros de Stokes são determinados pelas equações 3.80 a 3.83.

$$A = S_0 + \frac{S_1}{2} \quad (3.80)$$

$$B = S_3 \quad (3.81)$$

$$C = \frac{S_1}{2} \quad (3.82)$$

$$D = \frac{S_2}{2} \quad (3.83)$$

Portanto, a partir da intensidade $I_{0(\phi)}$, podemos determinar A, B, C e D e, por sua vez, determinar S_0 , S_1 , S_2 e S_3 formando um conjunto de dados suficientes para caracterizar o estado de polarização da luz analisada. Através dos parâmetros de Stokes podemos também calcular dados sobre a elipse de polarização, tais como o ângulo azimutal ϕ e a elipticidade μ dadas, respectivamente, pelas equações 3.84 e 3.85 [46].

$$\tan(2\phi) = \frac{S_2}{S_1} \quad (3.84)$$

$$\tan(2\mu) = \frac{S_3}{S_0} \quad (3.85)$$

Pode se calcular também a relação entre os eixos maior e menor da elipse de polarização, equação 3.86.

$$\tan(\mu) = \pm \frac{a}{b} \quad (3.86)$$

CAPÍTULO 4 – MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Processamento dos Filmes

Os polímeros utilizados nessa pesquisa são o poli(9,9'-n-dihexil-2,7-fluorenodiilvinileno-alt-1,4-fenilenovinileno) (PDHFPPV), ou LAPPs 16, que foi sintetizado pela reação de Wittig entre o tereftaldicarboxaldeído e o 2,7-bis[(p-trifenilfosfônio)metil]-9,9'-di-n-hexilfluoreno como descrito na referência [5]. O LAPPs16 foi fornecido pela Professora Dra. Leni Akcelrud da Universidade Federal do Paraná. Os polímeros atáticos (MMA'S): o poli(metil metacrilato) ou PMMA (MW 75000), o poli(etil metacrilato) ou PEMA (MW 350000) e o poli(isopropil metacrilato) ou PiPMA (MW 100000), foram adquiridos comercialmente da *Scientific Polymer Products, Inc.* (Kit de polímeros metacrilatos CAT# 2053) e foram usados como recebidos. A Figura 26 mostra a estrutura química destes polímeros.

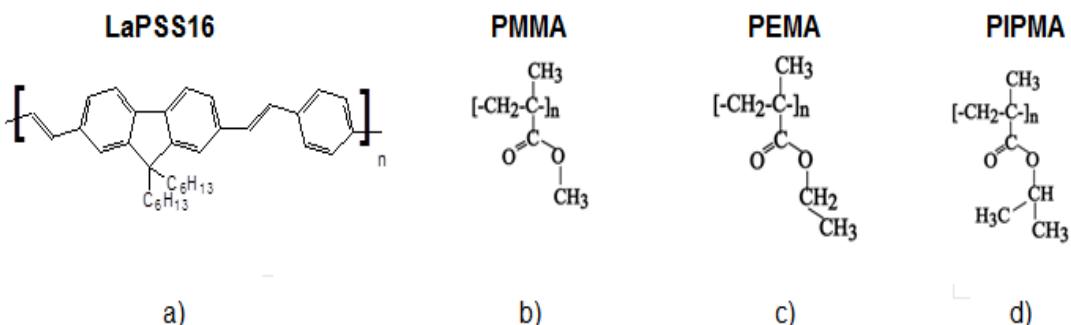


Figura 26 - Estrutura química do a) LaPPS16, b) PMMA, c) PEMA, d) PiPMA.

As Blendas poliméricas MMA'S/LAPPs16 foram processadas da seguinte forma: (i) as soluções estoque poliméricas foram preparadas com: 3mg de LAPPs 16 em 10mL de tolueno, 150mg de PMMA em 10 ml de tolueno, 175mg de PEMA em 10 ml de tolueno e 150mg de PiPMA em 10 ml de tolueno. (ii) as blendas de MMA'S/LAPPs16, no estado sólido, foram preparadas misturando as soluções de Lapp16 e dos metacrilatos com volumes indicadas na Tabela 5. Este procedimento foi adotado com o objetivo de se manter constante a razão mol:mol (1:100) entre LAPPs16:MMA'S o que resultou na ordem de 10^{14} monômeros de LAPPs16 por cm³ de filme.

Tabela 5 - Quantidade em volume da solução de LAPPs16 adicionada às soluções dos metacrilatos.

SOLUÇÃO EM TOLUENO	QUANTIDADE EM VOLUME DA SOLUÇÃO DE LAPPs16
PMMA	$200\mu L$
PEMA	$50\mu L$
PIPMA	$150\mu L$

Inicialmente, para a preparação das soluções estoques as massas dos metacrilatos foram pesadas em uma balança de precisão SHIMADZU AY 220. Após essa medida, os metacrilatos foram então adicionados cada um ao solvente tolueno em um bêquer e em seguida foram agitadas por 10 min. em um agitador magnético PLANATC CBU-100/3LAQ. As soluções foram, então submetidas a um processo de sonificação à temperatura de 60°C por um período de 10 min. Após a sonificação dos MMA'S a solução de LAPPs16 foi acrescida às soluções de metacrilato/tolueno e novamente agitadas a 60°C por mais 10 min. e sonificadas por igual período a 60°C. As soluções MMA'S/LAPPs16 foram colocadas em placas de Petri dentro de uma estufa abrigadas da luz, à temperatura e à pressão ambiente para a evaporação do solvente. Após a evaporação do solvente as blendas poliméricas foram retiradas das placas de Petri e recortadas para a realização de várias medidas experimentais. Tais procedimentos foram realizados no laboratório de química do Grupo de Espectroscopia de Materiais (GEM) do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia em cooperação com o professor Dr. José Roberto Tozoni. Os filmes de LAPPs16 forma preparados pelo método de casting em placas de quartzo com concentração igual ao das blendas. Os filmes de MMA'S foram preparados pelo mesmo método das blendas, porém sem o LAPPs16 na mistura.

4.2 Difração de Raios-X

As medidas de *Wide-angle X-ray Diffraction* (WAXD) forma realizadas utilizando um Rigaku Rotaflex RU 200B instrument ($\text{Cu K}\alpha$ radiation, $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$), nos laboratórios da Universidade de São Paulo (USP), Campus São Carlos em condições ambientes.

4.3 Absorbância

As medidas de absorbância no UV-Vis foram realizadas em um espectrofotômetro UV-VIS FENTO 800XI, no laboratório de caracterização óptica do GEM do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia. O UV-VIS FENTO 800XI tem duas lâmpadas, uma de deutério e uma de tungstênio-halogênio, controlado por um microcomputador. Um programa fornecido pelo fabricante do equipamento faz todo controle do sistema e permite visualizar na tela do computador a curva da intensidade de absorção em função do comprimento de onda da luz incidente nas amostras. A mudança da lâmpada de deutério para a lâmpada de tungstênio-halogênio ocorre automaticamente em um comprimento de onda igual a 380 nm durante a varredura espectral. A resolução em comprimento de onda de varredura utilizada foi igual a 2 nm. As medidas foram todas realizadas em condições ambientes do laboratório nos filmes dos polímeros PEMA, PIPMA e PMMA, nas blendas desses polímeros com o LAPPs16, no filme casting de LAPPs16 e LAPPs16 em solução.

4.4 Fotoluminescência de Excitação (PLE)

Os espectros de fotoluminescência (PL) e excitação seletiva (PLE) foram obtidos com um espectrofluorímetro Shimadzu RF-5301PC, as medidas foram realizadas no Grupo de Polímeros do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, em condições ambientes do laboratório. As medidas de excitação foram realizadas em diversos comprimentos de onda na região de absorção do LAPPs16.

4.5 Elipsometria de Emissão (EE)

As medidas de elipsometria de emissão foram realizadas nos laboratórios de espectroscopia do Grupo de Espectroscopia de Materiais do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia. O layout utilizado foi composto por uma fonte de luz (FL) FL-1039/40 de 450 W da HORIBA JOBIN YVON, um monocromador (MC) iHR320

da HORIBA JOBIN YVON, espelho plano (EP), quatro lentes biconvexas (L), um polarizador vertical (P), criostato (CR), quarto de onda acromático (QO), filtro passa alta (F) de 475 nm, um espectrofotômetro (EF) USB2000 da Ocean Optics e, para controlar a atmosfera, uma bomba de vácuo EDWARDS8 que permitiu realizar as medidas em atmosfera com baixa concentração de oxigênio e pressão. A fonte de luz policromática é incidida no monocromador, que controlado por um microcomputador por um software fornecido pela própria fabricante, permitindo selecionar o comprimento de onda específico da luz de excitação. Esta luz foi guiada até a amostra por um espelho plano e duas lentes biconvexas com o objetivo de focalizar a radiação na amostra acondicionada no criostato. A luz emitida pela amostra é então guiada ao quarto de onda e o polarizador linear através de duas lentes biconvexas um filtro passa alta (>475 nm) foi também colocado antes do espectrômetro. A leitura da intensidade da luz emitida em função do λ pela a amostra é feita pelo espectrômetro. Foi, então gravado os espectros de fotoluminescência da amostra em função do ângulo de rotação do quarto de onda (\emptyset). A Figura 27 mostra o layout do aparato experimental enquanto que a Figura 28 mostra a foto dos equipamentos utilizados. O quarto de onda é girado de 0° até 360° em intervalos de 10° , ou seja, cada medida de elipsometria de emissão tem 37 medidas de PL para um comprimento de onda de excitação. Os comprimentos de onda de excitação das amostras foram: 340, 360, 380, 400, 430, 440, 450, 460, 470 e 480 nm, para cada amostra contendo LAPPs16 pesquisada nesse trabalho.

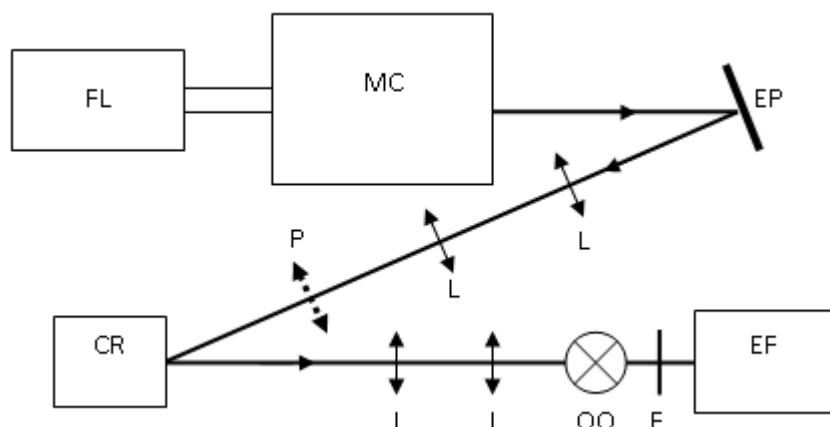


Figura 27 - Layout dos componentes ópticos utilizados nas medidas de elipsometria de emissão. (FL) fonte de luz, (MC) monocromador, (EP) espelhos planos, (L) lente biconvexa, (P) polarizador, (CR) criostato, (QO) quarto de onda, (F) filtro e (EF) espectrofotômetro.

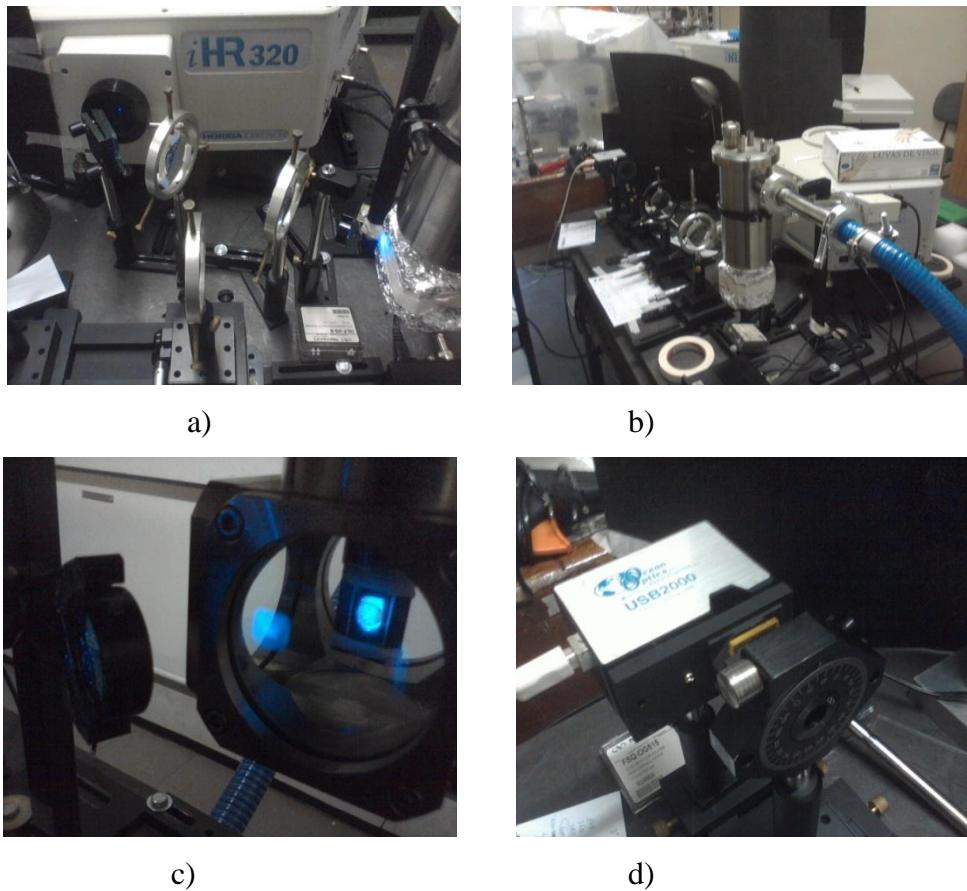


Figura 28 – foto dos dispositivos utilizados nas medidas de elipsometria de emissão. a) Destaca a primeira etapa: monocromador e duas lentes biconvexas, b) mostra o layout como um todo, c) destaca o polarizador linear e o criostato já com a amostra com luz incidida e d) o quarto de onda rotator acoplado ao espectrômetro que permite a variação do ângulo ϕ .

4.6 Fotoluminescência em Função da Temperatura

As medidas de fotoluminescência em função da temperatura foram realizadas nos laboratórios de espectroscopia do Grupo de Espectroscopia de Materiais do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia. Foi utilizado nessas medidas um layout constituído por laser LASERline IZI com polarização linear em 45° em relação ao eixo vertical do laboratório para medidas com excitação em 405 nm e laser INNOVA 70C para excitação em 488 nm com polarização a 0° em relação ao eixo vertical do laboratório, polarizador linear (P) seguido um quarto de onda para obtermos luz circularmente polarizada, criostato (CR) com controle de temperatura e atmosfera da CRYO.CON 32B, duas lentes biconvexas (L), filtro passa alta (F) de 455 nm para medidas com excitação em 405 nm e filtro de 515 nm para medidas com excitação em 488 nm e espectrofotômetro

(EF) USB4000 da Ocean Optics. O controle da atmosfera no criostato foi realizado com a utilização de duas bombas de vácuo, uma ligada na câmara externa do criostato, a T-Station 75 da EDWARDS o que nos possibilitou atingir vácuo na ordem de 10^{-8} mbar, e a segunda bomba EDWARDS 8 foi ligada a câmara interna do criostato com o objetivo de despressurizar essa câmara para a injeção de gás Helio. Este último procedimento visa dificultar a degradação do polímero e resfriar homogeneamente a amostra. A figura 30 mostra o layout utilizado e fotos do criostato utilizado. O criostato utilizado nas medidas nos permitiu o controle de temperatura com precisão de milikelvin com medidas em uma faixa de temperatura de 35 K até 410 K variando a temperatura de 5 K. Cada medida foi realizada após um intervalo de tempo considerado suficiente para o equilíbrio térmico da amostra da ordem de 1 min.

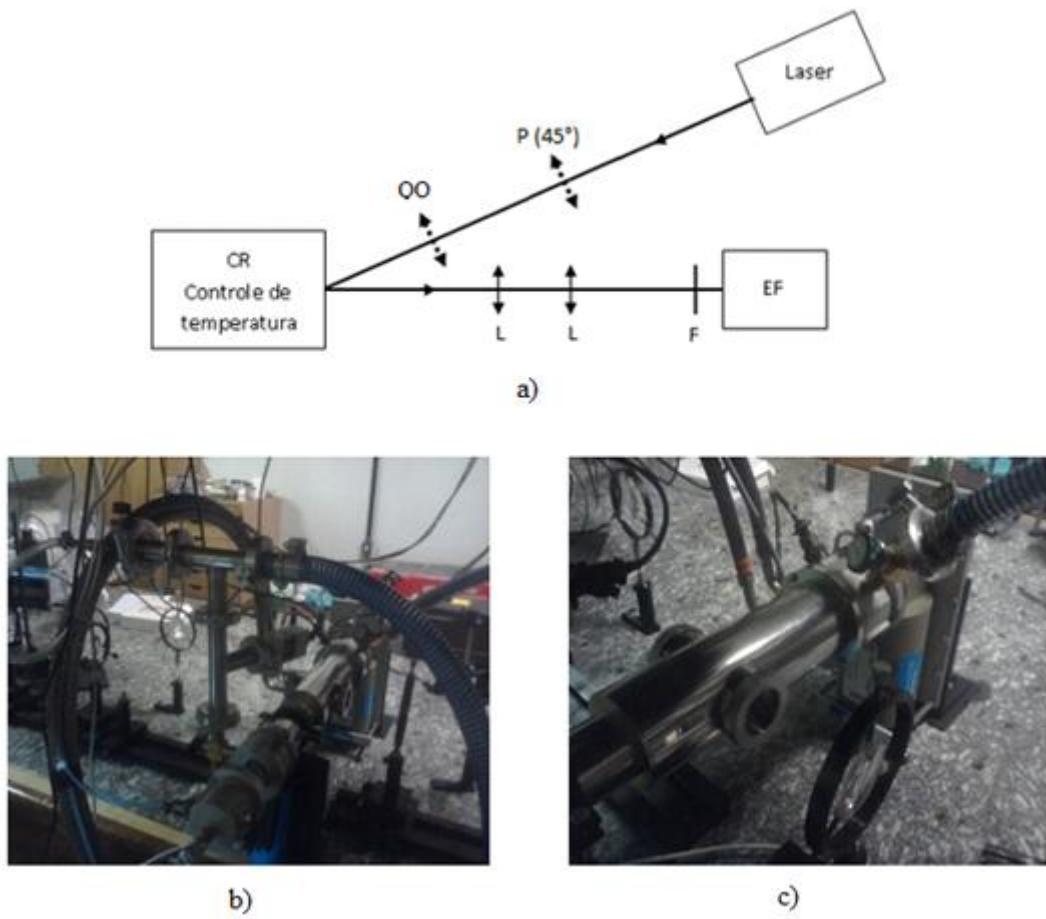


Figura 29 - Layout dos dispositivos utilizados nas medidas de PL em função da temperatura das amostras, b) foto do criostato utilizados nas medidas.

CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Medidas de Difração de Raios-X

As heterogeneidades locais de estruturas é um importante tema de estudo no campo de materiais amorfos, os polímeros são um bom exemplo nesse caso. Compreender essas características é a chave para o entendimento das propriedades macroscópicas desses materiais, assim como poder determinar se há mudanças estruturais em uma matriz polimérica devido, por exemplo, a uma alteração físico-química. Um modelo idealizado para estrutura de materiais, como por exemplo os polímeros com *hairy rods*, com espinha dorsal e cadeias laterais flexíveis em monocamada *backbone* é mostrado na Figura 30 [36].

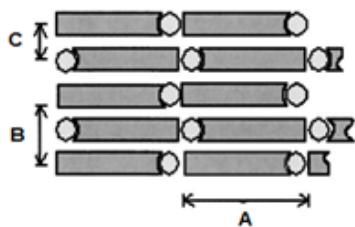


Figura 30 - Modelo idealizado de empacotamento de materiais em monocamadas *backbone* [36].

A estrutura química dos metacrilatos, PMMA, PEMA e PIPMA, estão dispostas na Figura 26. É fácil concluir através da observação dessa figura que o ramo lateral é maior para o polímero PIPMA, seguido pelo PEMA e depois pelo PMMA. De acordo com a Figura 30, a dimensão A representa o comprimento do ramo lateral, a dimensão B está associada à distância entre três cadeias sucessivas e a dimensão C a distância entre duas cadeias sucessivas [36]. A Figura 31 mostra os difratogramas de raios-x obtidos de filmes dos polímeros PMMA, PEMA e PIPMA e também das blendas poliméricas obtidas desses polímeros com o LAPPs16. As medidas de raios-X mostraram não haver mudanças estruturais significativas entre os filmes de metacrilatos puros e as blenda MMA'S/LAPPs16. Fato esse confirmado pela não alteração na forma da linha e posição dos picos de difração. Também observamos no difratograma a presença dos picos relacionados às dimensões A, B e C conforme a Figura 30. No caso do polímero PMMA, Figura 31a, o comprimento do ramo lateral é semelhante à distância entre duas cadeias consecutivas, indicado por A/B, já para os polímeros PEMA e PIPMA, Figura 31b e 32c,

respectivamente, tem-se as dimensões A, B e C bem definidas [36]. Estes dados estão de acordo com o trabalho de Wind e colaboradores. Concluímos deste estudo que o LAPPSS16 não altera a região policristalina da matriz MMA'S e que provavelmente deve se depositar na região de interface dos cristalitos.

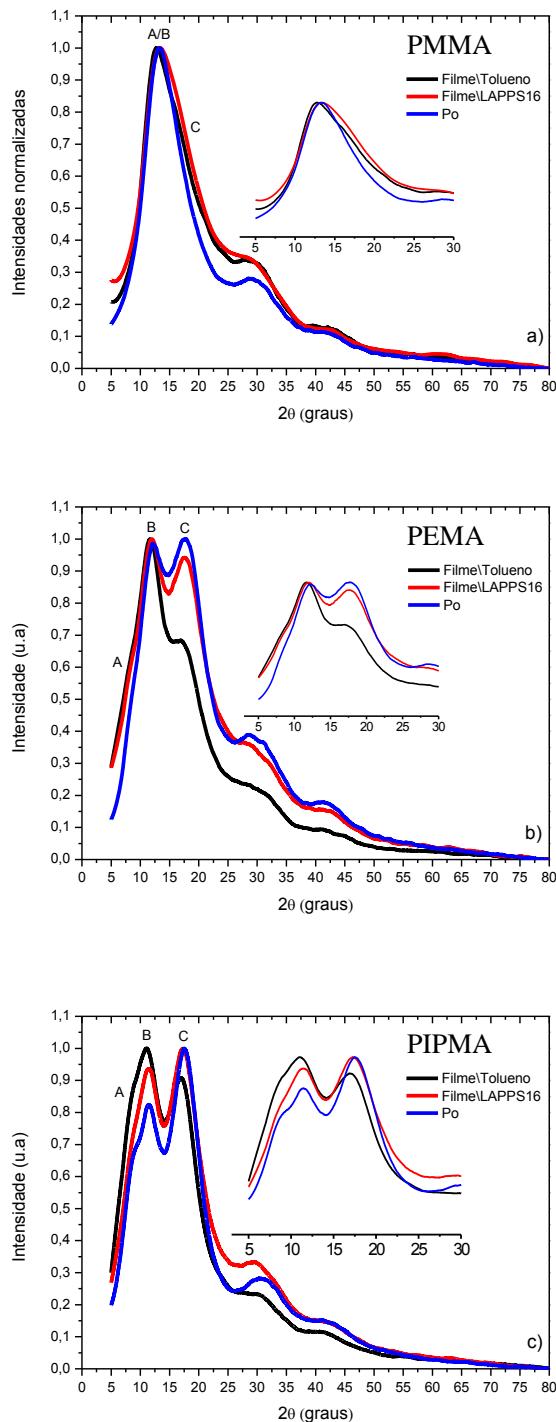


Figura 31 - Medidas normalizadas de raios-X dos metacrilatos e blendas metacrilatos/LAPPSS16 em solvente Tolueno, a) PMMA, b) PIPMA e c) PEMA.

5.2 Medidas de Absorbância

A Figura 32 mostra o espectro de absorção na região de 300 a 500 nm do LAPPs16 em solução de 0,1mg/mL e em filme casting e também do solvente tolueno. Verificamos que o solvente não absorve nessa faixa espectral considerada. A banda de absorbância do LAPPs16 para as transições, $\pi\rightarrow\pi^*$, em solução tem máximo em 417 nm, já para o LAPPs16 em filme tem seu máximo em 429 nm. Os dois espectros apresentam pouca diferença na forma de banda, entretanto, o LAPPs16 em filme apresenta um descolamento para o vermelho do máximo de absorção e do canto da banda (~475 nm) com um considerável alargamento. Ambas as alterações na banda do LAPPs16 em filme, quando comparada com o LAPPs16 em solução, são justificadas pelas interações entre as cadeias do LAPPs16 em estado sólido que permite a formação de agregados. Tal como discutido anteriormente, a banda alargada do LAPPs16 mostrou que o polímero possui uma distribuição de segmentos conjugados.

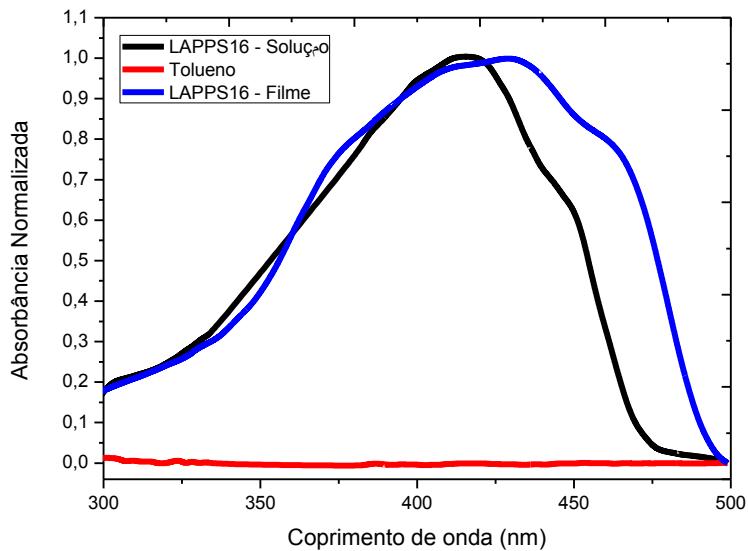
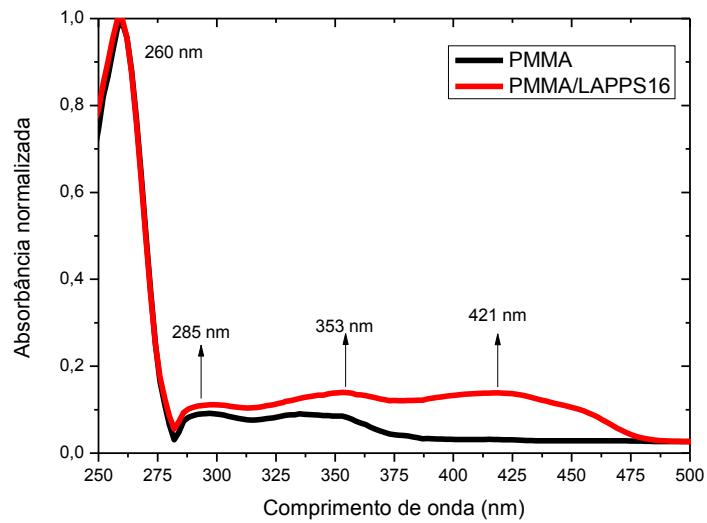


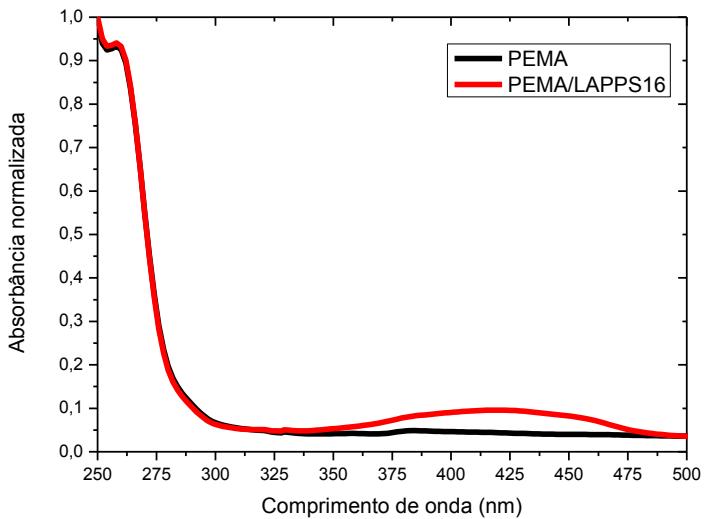
Figura 32 – Espectro de absorção óptica do LAPPs16 em solução, filme e do solvente tolueno.

De forma geral, observamos em todos os espectros da Figura 33 que a banda no UV (<300 nm) de absorção é formada claramente pelos metacrilatos, o resíduo de solvente na matriz polimérica. Na Figura 33a o espectro de absorção do polímero PMMA com e sem LAPPs 16 na matriz polimérica, apresenta uma banda de absorção em 260 nm e, na

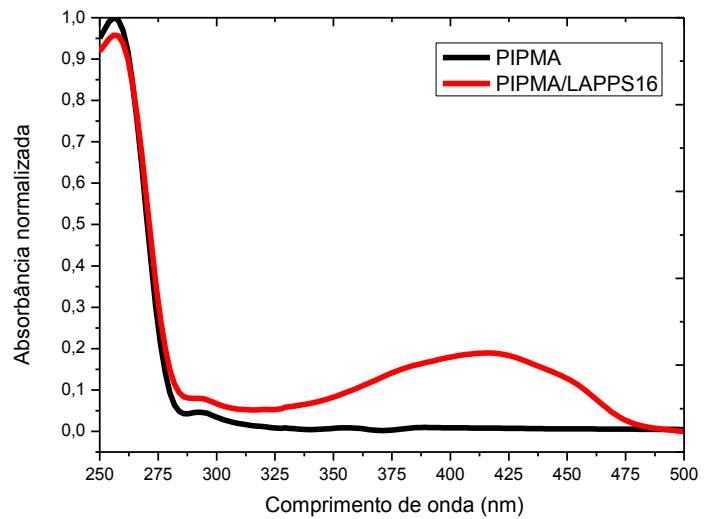
sequência, outras duas bandas entre 285 nm e 353 nm característica espectral do PMMA. A última banda de absorção com máximo em 417 nm é uma característica do LAPPS16. Como a absorbância é um processo aditivo, justifica-se a superposição nas bandas de absorção da blenda PMMA/LAPPS16 na região de 310nm a 380 nm, onde há transição eletrônica de ambos os polímeros. Na Figura 33 b observa-se as bandas de absorção, em torno de 260 nm e em 421 nm. Já na Figura 33c verificamos uma banda de absorção em 256 nm e outra banda com máximo de absorção em 417 nm. Todas as curvas de absorção, entre 400 a 600 nm, estão associadas às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ dos cromóforos. O máximo de absorção ocorre para 2,95 eV para a blenda PEMA/LAPPS16 e 2,98 eV para as blendas PMMA/LAPPS16 e PIPMA/LAPPS16, enquanto a banda de absorção do LAPPSS16 se encontra entre 2,48 eV e 3,45 eV. É importante notar que acima de 400 nm, a matriz polimérica+solvente é totalmente transparente, ou seja, absorbância aproximadamente nula. Assim, para os três sistemas estudados as excitações serão efetuadas na região espectral apenas do LAPPSS16, transições $\pi \rightarrow \pi^*$.



a)



b)



c)

Figura 33 - Absorbâncias normalizadas em função do comprimento para os polímeros metacrilatos e blendas metacrilatos/LAPPS16 todos em solvente tolueno. a) PMMA e PMMA/LAPPS16, b) PEMA e PEMA/LAPPS16 e c) PIPMA e PIPMA/LAPPS16.

Verificamos também que as blendas formadas por metacrilatos/LAPPS16 não sofreram alterações na forma das bandas de absorção em relação aos polímeros puros, ou seja, a assinatura espectral das matrizes poliméricas não é modificada devido à formação da blenda.

A Figura 34 mostra uma comparação entre os espectros de absorção das blendas MMA'S/LAPPS16 e LAPPS16 em filme na região entre 375 e 500 nm, indicando o pequeno deslocamento para o vermelho da banda de absorção do PEMA/LAPPS16 em

relação às demais blendas poliméricas. O LAPPs16 em solução apresenta máximo de absorção situado em 417 nm e os filmes tal como, aproximadamente, os MMA'S/LAPPs16, o que indica que a interação dos metacrilatos com o LAPPs16 diminui significativamente a presença de estados agregados. Note que não houve alargamento de banda quando os espectros são comparados, isso nos permite concluir que a distribuição de cadeias poliméricas de LAPPs16 nas matrizes dos MMA'S apresentam comprimentos de conjugação muito similares [47], Em outras palavras, o sistema está em estado altamente disperso, o que dificulta a formação de agregados nas blendas, porém, essa conclusão será confirmada com as medidas de fotoluminescência e elipsometria de emissão logo adiante.

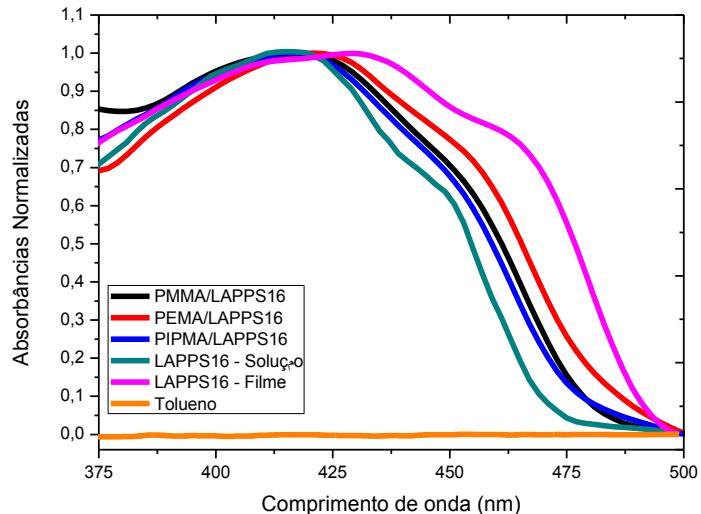


Figura 34 – Absorções ópticas dos metacrilatos/LAPPs16, LAPPs16 em filme e solução e o solvente tolueno.

5.3 Medidas de Fotoluminescência (PL)

A Figura 35 mostra os espectros normalizados de PL das blendas MMA'S/LAPPs16 auto sustentado e do filme casting de LAPPs16 sobre substrato de quartzo, quando excitados por luz circularmente polarizada a 405 nm. Verifica-se que a forma de linha de emissão das blendas poliméricas é praticamente a mesma apresentando três picos de emissão centrados aproximadamente em 473, 498 e 539 nm. O primeiro pico está relacionado à transição puramente eletrônica e os outros dois às transições eletrônicas-modos vibracionais. A energia é de aproximadamente 130 meV, que está de acordo com os modos da cadeia do LAPPs16. Para o filme de LAPPs16 observa-se um espectro alargado

quando comparado com os espectros das blendas e picos deslocados para o vermelho centrado aproximadamente em 490, 521 e 561 nm. Na região de maior comprimento de onda a intensidade relativa do espectro aumenta, compatível com o deslocamento, para o vermelho do espectro de absorção Figura 34, onde se espera observar emissão de agregado com energia da ordem de 200 meV. Esse alargamento é devido à desordem estrutural provocada provavelmente pela interação entre cadeias poliméricas. Quando comparados os espectros das blendas com o de filme de LAPPs16 observamos que as blendas apresentam um deslocamento espectral para o azul, comprovando o observado nos resultados de absorção, sendo o filme livre ou com menor quantidade de espécies agregadas.

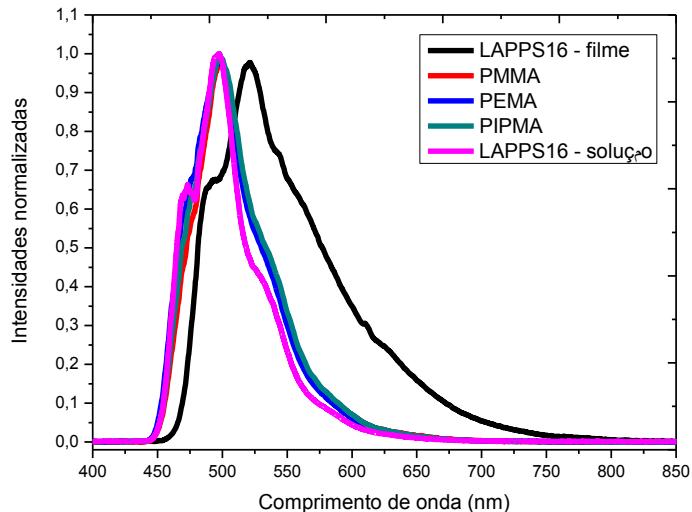
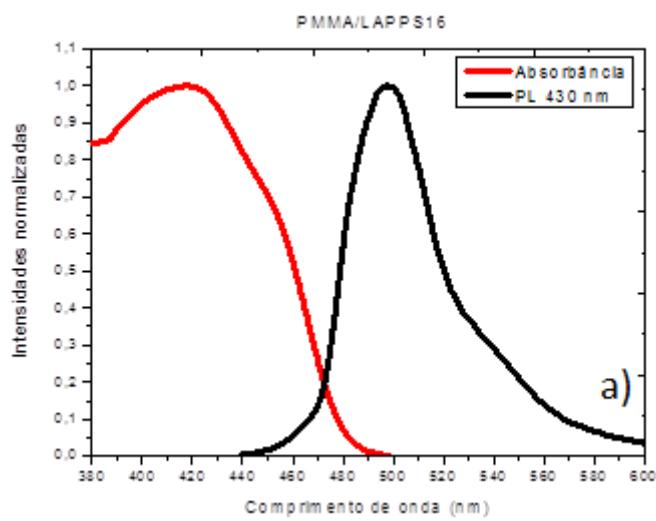


Figura 35 - Espectros normalizados de PL para as blendas MMA'S/LAPPs16, filme de LAPPs16 e LAPPs16 em solução, excitados com luz circularmente polarizada a 405 nm.

5.4 Medidas de Absorbância e Fotoluminescência

A Figura 36 mostra os espectros de absorção e fotoluminescência para todas as amostras das blendas metacrilatos/LAPPs16 excitadas em 430 nm. Aferimos que as blendas apresentaram deslocamento de Stokes de 78 nm, Figura 36a, 73 nm Figura 36b e 79 nm Figura 36c, para as blendas PMMA/LAPPs16, PEMA/LAPPs16 e PIPMA/LAPPs16, respectivamente. Este deslocamento Stokes está associado a transferências interna de energia entre os vários segmentos conjugados que compõe a cadeia polimérica seguindo o modelo físico considerado no presente trabalho. Além disso a superposição dos espectros

de PL e absorção são condições suficientes para que haja transferência de energia ou reabsorção. Entretanto os valores de absorbância do LAPPSS16 na matriz dos MMA'S são relativamente baixos, em 417 nm são de aproximadamente 0,01 (não apresentado), o que nos permite desconsiderar este último efeito. As curvas indicam que a auto-absorção para a blenda PIPMA/LAPPSS16 é menor que as demais blendas, pois a superposição dos espectros de absorção e PL é para essa blenda menor quando comparada as demais. Outro ponto importante a observar é que o espectro de PL do LAPPSS16 na matriz PIPMA Figura 36c é mais estreito que os demais. Este resultado pode ser correlacionado a estrutura do metacrilato PIPMA, uma vez que este possui o ramo lateral maior, veja Figura 26. Assim, espera-se que as cadeias poliméricas de LAPPSS16 entre os cristalitos devem estar um pouco mais afastadas entre si, diminuindo as várias configurações moleculares, que por sua vez, faz diminuir a desordem estrutural das cadeias poliméricas luminescentes. Além disso, nota-se a dependência da forma de linha de emissão com o comprimento de onda de excitação.



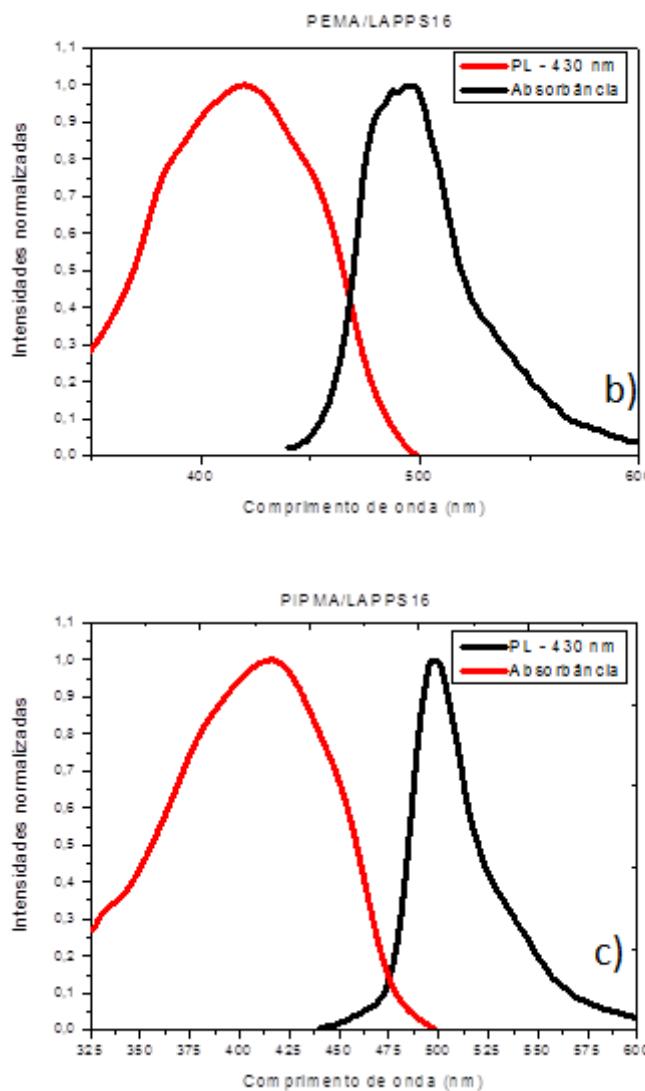
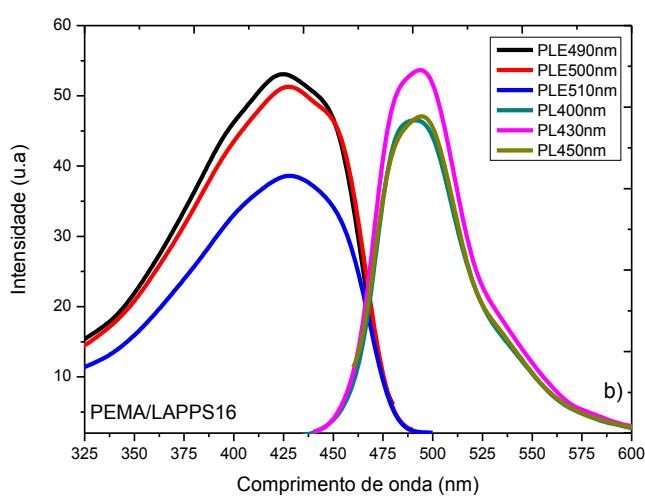
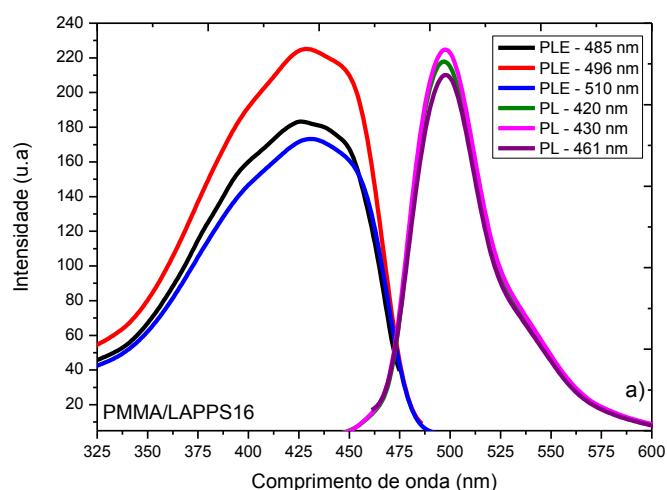


Figura 36 - Espectros de absorbância e fotoluminescência para os filmes a) PMMA/LAPPS16, b) PEMA/LAPPS16 e c) PIPMA/LAPPS16. Todas as PLs foram obtidas com excitação em 430 nm.

5.5 Medidas de Fotoluminescência e Fotoluminescência de Excitação (PL) e (PLE).

A Figura 37 mostra os espectros de PLE e PL das blendas MMA'S/LAPPS16 e filme de casting de LAPPS16. Observa-se que a forma de linha da PL e PLE não se alteram em função do comprimento de onda de detecção, 485, 496 e 510 nm para a PLE e excitação 420 , 430 e 461 nm para a PL. A figura 38d, mostra que o alargamento da PL do LAPPS16 em filme é um indicativo de formação de agregados. Mais uma vez, os resultados comprovam que a metodologia adotada para a produção das blendas poliméricas

garantiram que estados agregados foram reduzidos significativamente. Além disso, após o processo de relaxação interna do LAPPSS16 foto excitado, a emissão é associada sempre a segmentos poliméricos com maior grau de conjugação. Este dado comprova que processos de transferência de energia são altamente eficientes em sistemas orgânicos conjugados.



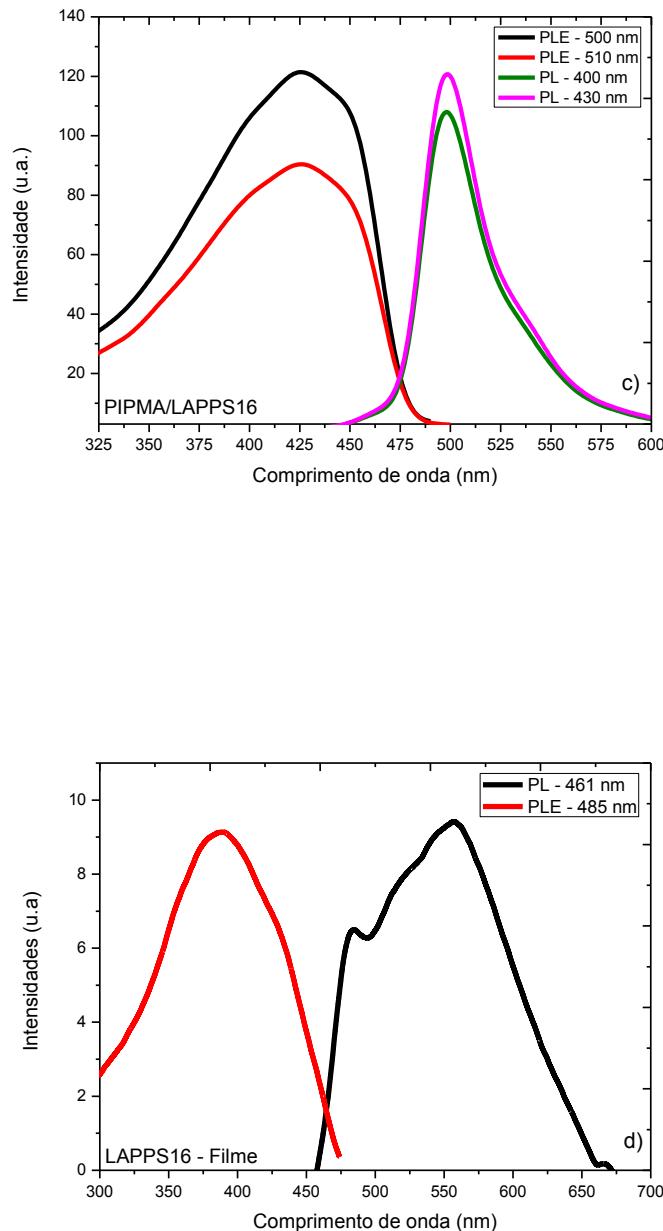
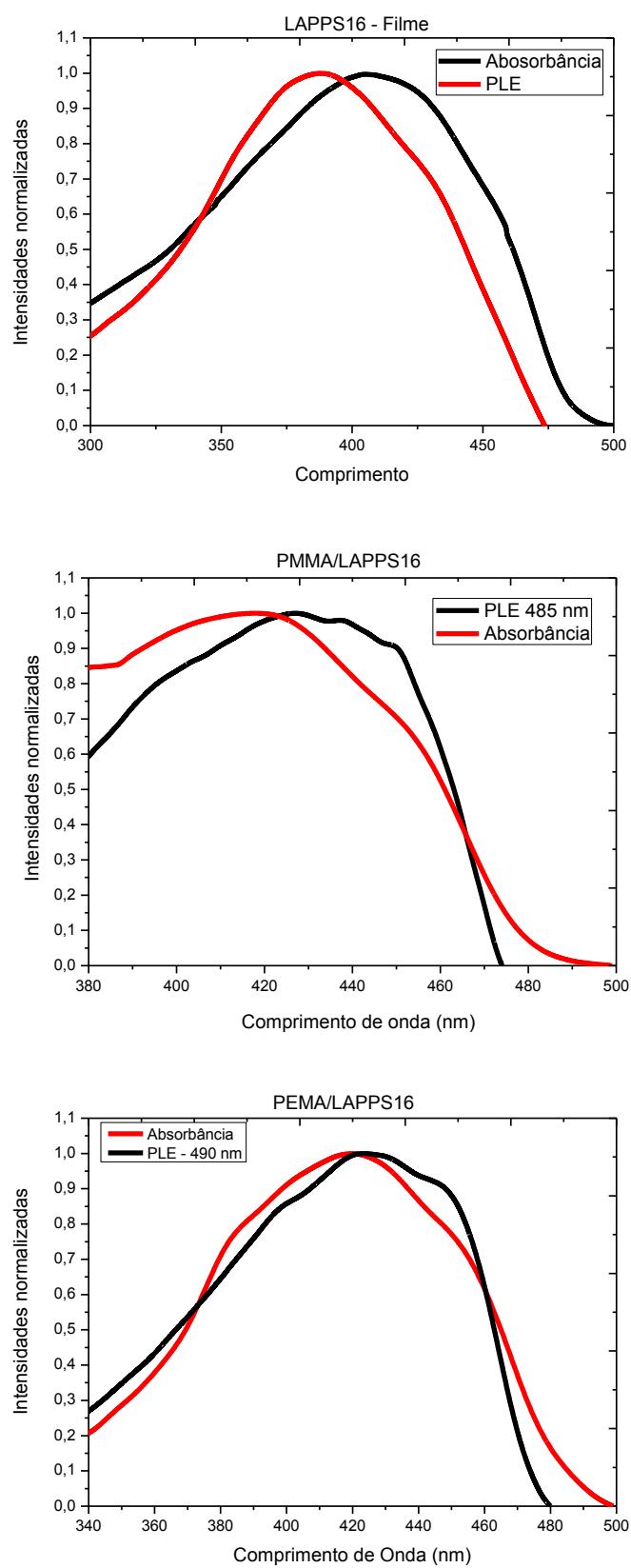


Figura 37 - Medidas de fotoluminescência de excitação (PLE) e fotoluminescência (PL) para as blendas metacrilatos/LAPPS16 a) PMMA/LAPPS16, b) PEMA/LAPPS16, c) PIPMA/LAPPS16 e d) para o LAPPS16 em filme casting, com as indicações do comprimento de onda analisado na PLE e de excitação da PL.

Os resultados anteriores podem ser comprovados comparando os espectros de absorção e PLE. A Figura 38 mostra o espectro de absorção e de fotoluminescência de excitação das blendas MMA'S/LAPPS16 e do LAPPS16 em filme casting que são praticamente sobrepostos indicando que, nesses casos, há baixa formação de agregados [47].



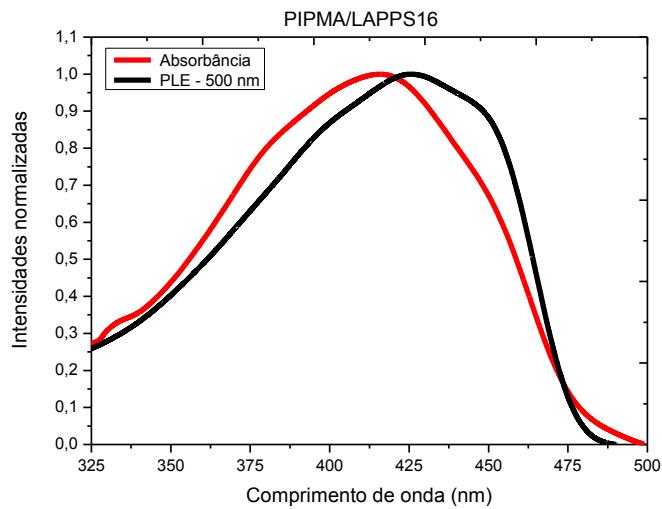


Figura 38 - Espectros de absorbância e fotoluminescência de excitação para filmes a) LAPPSS16 filme casting, b) PEMA/LAPPSS16 PLE monitorada em 485 nm, c) PEMA/LAPPSS16 com PLE monitorada em 490 nm e d) PIPMA com PLE monitorada em 500 nm.

5.6 Eficiência de Emissão Relativa

A Figura 39 mostra a eficiência quântica relativa das blendas poliméricas, calculado a partir das medidas de absorção e fotoluminescência de excitação (PLE). $\eta = \frac{I_{PLE}}{1 - 10^{-I} \ln(10)}$, onde I_{PLE} é a intensidade da PLE em um determinado comprimento de onda e I é a intensidade da absorção no mesmo comprimento de onda. Com os dados obtidos foi possível conhecer a eficiência relativa de cada blenda para cada comprimento de onda, como mostrado na Figura 39. É interessante notar que a temperatura de transição vítreia é 378 K, 339 K e 354 K, para o PMMA, PEMA e PIPMA, respectivamente, de modo crescente em 450 nm, o parâmetro η segue a ordem crescente da T_g dos MMA'S. Isso pode explicar o fato das matriz PMMA apresentar maiores valores, um vez que a matriz deve interagir com o hospede (LAPPSS) aumentando a possibilidade de recombinação não radiativa via processos multifônicos. O PEMA que possui menor T_g deve apresentar maior efeito aumentando a desordem térmica do sistema. Resultado este corroborado pelo maior alargamento de linha da PL. Além disso, a eficiência de emissão depende do comprimento de onda de excitação, menor para a região em 400 nm do que em 470 nm, as cadeias de

LAPPS16 devem “sentir” as modificações da matriz diferentemente. No caso do LAPPS16 em filme casting observa-se que maior eficiência quando os segmentos com maior grau de conjugação são excitados, isso está de pleno acordo com o que foi discutido ate o momento, pois nesse caso a transferência de energia não radiativa é menor o que aumenta a eficiência quântica.

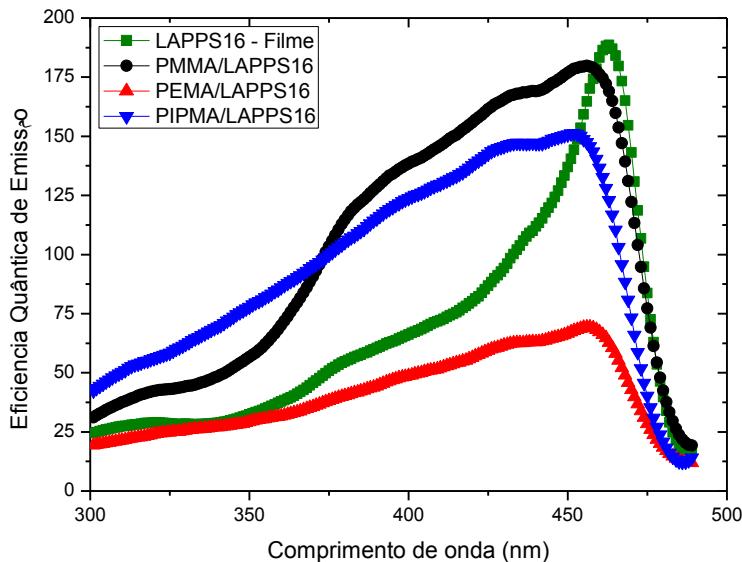


Figura 39 – Eficiência quântica de emissão em função do comprimento de onda de excitação para as blendas estudadas.

5.7 Medidas de Elipsometria de Emissão (EE)

A elipsometria de emissão é uma ferramenta espectroscópica muito importante, pois como já descrito na sessão 3.11, nos possibilita uma caracterização mais completa do estado de polarização da luz emitida pelas blendas poliméricas. Com essas medidas obtivemos dados importantes sobre os processos de transferência de energia entre as cadeias conjugadas do polímero luminescente LAPPS16. Foi possível concluir também que o estado de polarização da luz emitida pelas blendas não foi alterado em função das matrizes de metacrilato utilizado, PMMA, PEMA e PIPMA e do filme casting de LAPPS16, pois todas as medidas estão dentro da margem de erro experimental. As medidas de elipsometria foram realizadas para vários comprimentos de onda de excitação, mas nesse capítulo apresentaremos apenas uma dessas medidas. No Capítulo 8, Anexos, o leitor terá acesso à integralidade das medidas realizadas. Assim, com base nos gráficos da

Figura 40, foi possível calcular os parâmetros de Stokes através das equações 3.79 - 3.83, além do grau de polarização da luz emitida pelas amostras através da equação 3.61. A Tabela 6 mostra o resultado dos ajustes das curvas da Figura 40.

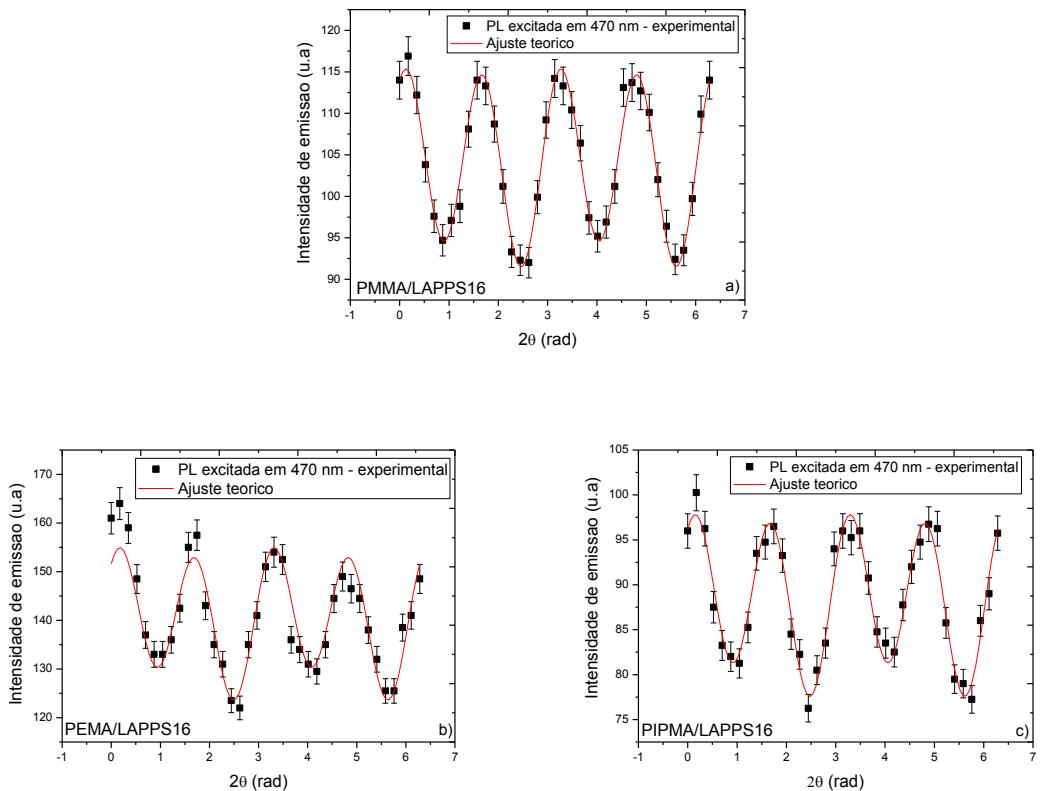


Figura 40 - Medidas de elipsometria de emissão, excitada com luz verticalmente polarizada em 470 nm.
a) PMMA/LAPPS16 sinal de PL coletado em 520 nm, b) PEMA/LAPPS16 sinal de PL coletado em 518 nm e c) PIPMA/LAPPS16 sinal de PL coletado em 517 nm. O ajuste teórico foi obtido pela equação 2.97.

Tabela 6 - Parâmetros de Stokes e grau de polarização para as blendas metacrilatos/LAPPS16.
Cálculos realizados conforme indicado na sessão 4.5 para excitação em 470 nm dos filmes casting.

AMOSTRAS								
LAPPS16		PMMA/LAPPS16		PEMA/LAPPS16		PIPMA/LAPPS16		
valor	erro	valor	erro	valor	erro	valor	erro	
S_0	95609,13	$\pm 0,02$	188,24	$\pm 0,02$	258,36	$\pm 0,02$	161,09	$\pm 0,02$
S_1/S_0	-0,00	$\pm 0,02$	-0,21	$\pm 0,02$	-0,17	$\pm 0,02$	-0,19	$\pm 0,02$
S_2/S_0	-0,00	$\pm 0,02$	-0,10	$\pm 0,02$	-0,11	$\pm 0,02$	-0,11	$\pm 0,02$
S_3/S_0	0,00	$\pm 0,02$	0,02	$\pm 0,02$	0,03	$\pm 0,02$	0,02	$\pm 0,02$
p(%)	0,4	$\pm 0,02$	23,3	$\pm 0,02$	21,6	$\pm 0,02$	22,2	$\pm 0,02$

Outros dados importantes sobre o estado de polarização da luz estão na Tabela 7, onde são mostrados os resultados dos cálculos para a elipse de polarização: a elipticidade μ , a razão entre os eixos menor e maior $\pm \frac{a}{b}$ e o ângulo azimutal ϕ , calculado através das equações 3.84 – 3.86, respectivamente.

Tabela 7 - Valores relativos à elipse de polarização obtidos através de cálculos segundo análises dos gráficos de elipsometria de emissão, Figura 40. Os dados são apresentados com suas respectivas margens de erro para as blendas metacrilatos/LAPPS16.

AMOSTRAS								
LAPPS16		PMMA/LAPPS16		PEMA/LAPPS16		PIPMA/LAPPS16		
<i>valor</i>	<i>erro</i>	<i>valor</i>	<i>erro</i>	<i>valor</i>	<i>erro</i>	<i>valor</i>	<i>erro</i>	
μ	0,0	$\pm 0,02$	0,00	$\pm 0,02$	0,01	$\pm 0,02$	0,01	$\pm 0,02$
$\pm \frac{a}{b}$	0,0	$\pm 0,02$	0,00	$\pm 0,02$	0,01	$\pm 0,02$	0,01	$\pm 0,02$
ϕ	0,0	$\pm 0,02$	0,22	$\pm 0,02$	0,29	$\pm 0,02$	0,25	$\pm 0,02$

A analise dos dados da

Tabela 6 mostra que todas as blendas poliméricas tem emissão parcialmente polarizada, com valores 23,3%, 21,6% e 22,2%, respectivamente, para as blendas PMMA/LAPPS16, PEMA/LAPPS16 e PIPMA/LAPPS16 quando excitadas em 470 nm. Esses dados mostram que o grau de polarização da luz emitida pelas blendas é praticamente independente da matriz hospedeira, assim como mostra a Figura 41 para todos os comprimentos de onda de excitação. As diferenças podem estar associadas à existência de pequena quantidade de espécies agregadas nessas amostras [47], o que está corroborando com os dados de absorção e de PL já discutidos. Analisando agora os parâmetros de Stokes, ainda na

Tabela 6, observamos que $\frac{S_1}{S_0}$ é maior, em módulo, que os parâmetros $\frac{S_2}{S_0}$ e $\frac{S_3}{S_0}$ indicando emissão é linearmente polarizada e preferencialmente na direção vertical, ou seja, na direção da excitação da amostra conforme discutido anteriormente. Os dados da Tabela 7 mostram que a relação entre os eixos menor e maior, $\frac{a}{b}$ da elipse de polarização é pequeno confirmando que a diferenças entre as dimensões desses eixos é grande. Isso caracteriza

uma emissão linearmente polarizada. Temos também na Tabela 7 que o ângulo azimutal ϕ da elipse de polarização é pequeno e sofre pouca variação de uma amostra para outra.

Esses dados corroboram com os já discutidos de que o LAPPs16 nas blendas poliméricas se encontra em estado altamente disperso e há pequena formação de agregados. Caso as blendas apresentassem grande formação de agregados à emissão seria em várias direções e não se concentraria na direção de excitação, como mostrou a

Tabela 6. Observamos que o grau de polarização aumenta com o comprimento de onda de excitação, esse fato é justificado, pois a excitação ocorre em segmentos com maior grau de conjugação diminuindo a migração de energia para segmentos adjacentes com maior comprimento de conjugação, essa menor taxa de transferência de energia garante a maior polarização da emissão. Caso a energia migre para outros estados ela não necessariamente será emitida polarizada na direção de excitação, esse aspecto é mostrado na Figura 13. Confirmamos essa hipótese pela observação do grau de polarização do LAPPs16 em filme casting, que apresenta valores muito pequenos em relação às blendas MMA'S/LAPPs16, o pequeno valores de polarização do LAPPs16 é justificado pela grande formação de agregados e interação intra e entre cadeias em estado sólido devido à formação desordenada pela técnica *casting*.

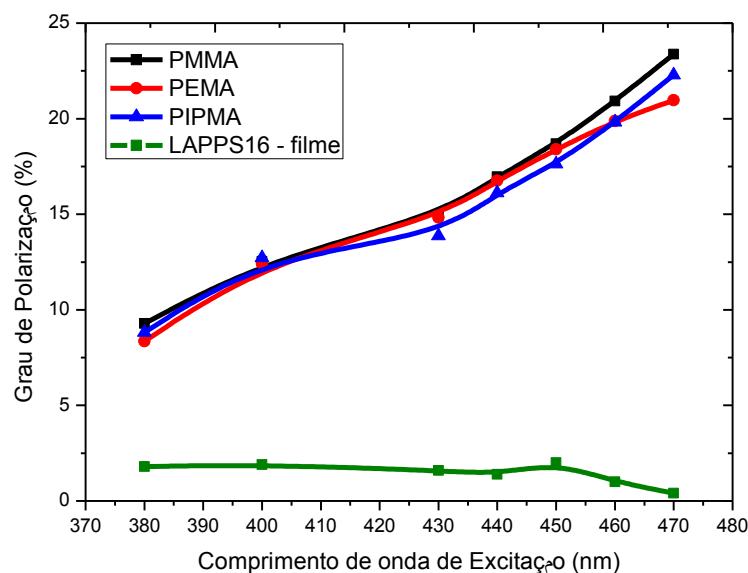


Figura 41 - Grau de polarização das blendas estudadas em função do comprimento de onda de excitação.

5.8 Medidas de Fotoluminescência em Função da Temperatura

A Figura 42 mostra os espectros de PL para várias temperaturas de todas as amostras, os espectros na coluna da esquerda foram obtidos com excitação em 405 nm e os da coluna da direita com excitação em 488 nm. Observamos na Figura 42a que o LAPPs16 tem dois picos de emissão bem pronunciados e uma banda de emissão alargada devido a grande formação de agregados, como já discutido. A intensidade do centro de emissão da PL diminui com o aumento da temperatura devido à desordem local o que ativa canais não radiativos propiciando a migração de energia para defeitos estruturais e por, ressonância, para estados vibracionais, o que influencia bastante na intensidade de emissão do LAPPs16. Nos demais casos, as blendas poliméricas excitadas em 405 nm tem sua emissão centrada em comprimentos de onda menores e observamos pouca variação da intensidade com a temperatura ate 240 K. Nesse caso os segmentos isolados estão mais “travados”, o que deve dificultar a migração de energia para segmentos maiores, uma vez que apresentam baixa formação de agregados. Como resultado, observa-se menor alteração na intensidade de emissão. No caso da blenda PEMA/LAPPs16, Figura 42e há uma forte queda na intensidade de emissão para temperatura entre 300 K e 350 K e entre 350 K para 400 K, principalmente. Esse fato deve estar relacionado à temperatura de transição vítreia T_g para o polímero PEMA que está em torno de 329 K [48]. Isso indica que a relaxação α do PEMA deve ser muito pronunciada pela variação da intensidade total da PL nessa faixa de temperatura.

Na coluna a direita da Figura 42 temos os filmes poliméricos excitados em 488 nm, onde a emissão é centrada em segmentos com grande comprimento de conjugação. É claro que o ambiente químico do MMA’S tem menor influência na emissão do LAPPs16 nesse caso, para isso basta comparar as Figura 42b, Figura 42d, Figura 42f e Figura 42h, porém faremos uma explanação mais detalhada dessa situação logo abaixo.

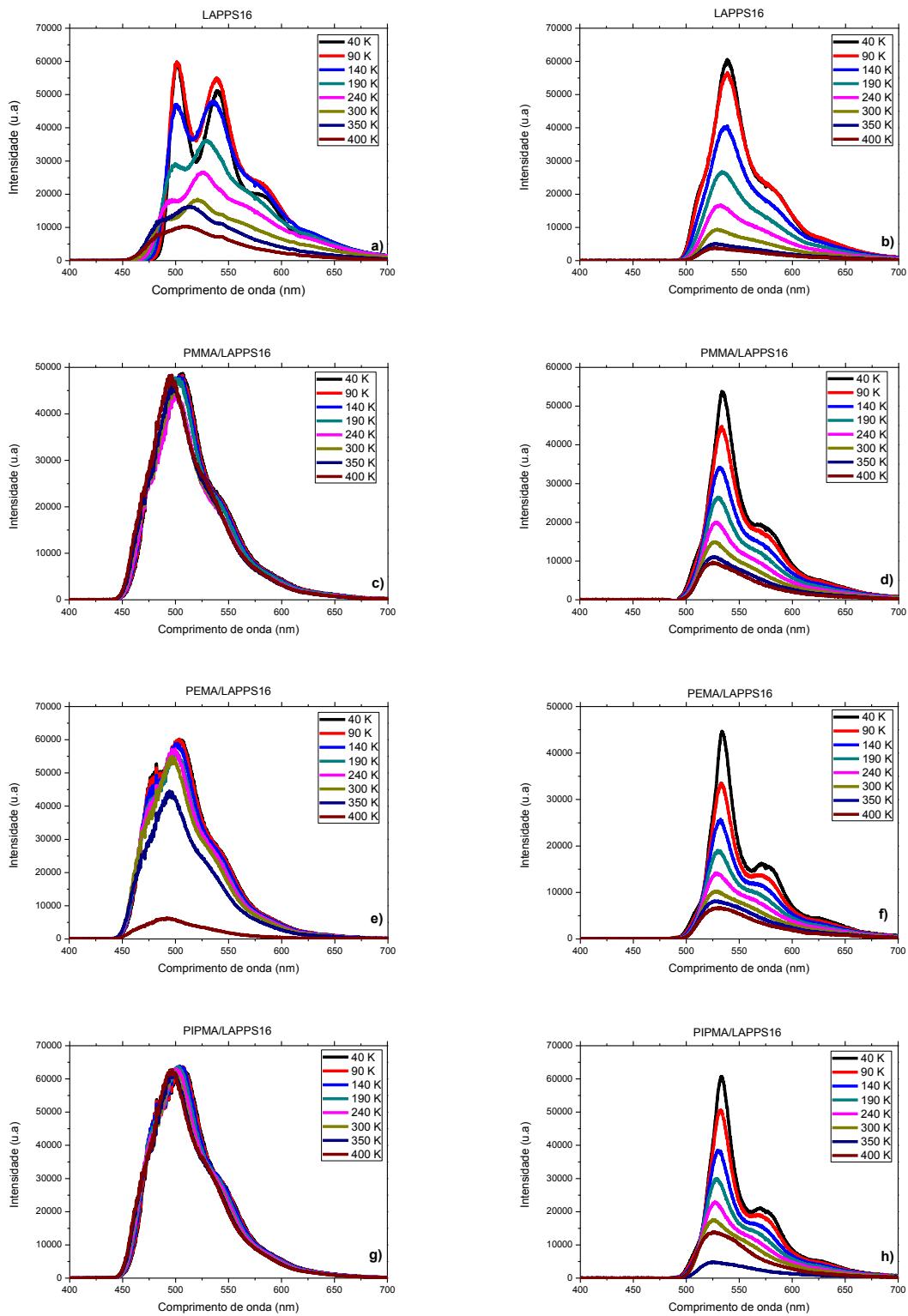


Figura 42 - PL do LAPPSS16 e dos MMA'S para várias temperaturas. Coluna da esquerda excitadas em 405 nm e coluna da direita excitadas em 488 nm.

A Figura 43 mostra a PL integrada normalizada de todas as blendas MMA'S/LAPPS16 e do LAPPS16 em filme com excitação em 488 nm. A excitação desses filmes foi no canto direito da banda de absorção, ou seja, nos segmentos de maiores comprimentos de conjugação. Observamos que as curvas são praticamente iguais indicando que, embora tenhamos blendas poliméricas, nessas medidas são apenas os efeitos não radiativos do LAPPS16 que atuam. Cadeias de maiores comprimentos de conjugação, como já visto no modelo físico do LAPPS16 devem interagir menos com a matriz hospedeira e, portanto, comportando se independentemente. Essa medida indica que excitando os segmentos com grande grau de conjugação, canto da banda de absorção, não deveremos obter boas respostas na investigação das relaxações dos metacrilatos. Este dado é corroborado com os resultados de eficiência quântica e de elipsometria de emissão (EE), onde os processos não radiativos e de transferência de energia, respectivamente, são consideravelmente reduzidos quando comparados aos valores obtidos em comprimentos de onda de excitação menores, por exemplo 405 nm. Observamos nas curvas descontinuidades aparentes em torno de 330 K a 370 K, o que está de acordo com a faixa a de temperatura das relaxações α dos metacrilatos e do LAPPS16, como será mais bem detalhado adiante. Em resumo, a excitação de segmentos com grande comprimento de conjugação não nos trás informações a cerca do estudo das relaxações dessas blendas, mas verificamos que a matriz dos MMA'S travam mais os segmentos com pequenos comprimentos de conjugação, o que por sua vez, deve transferir menos energia via mecanismo de Foster.

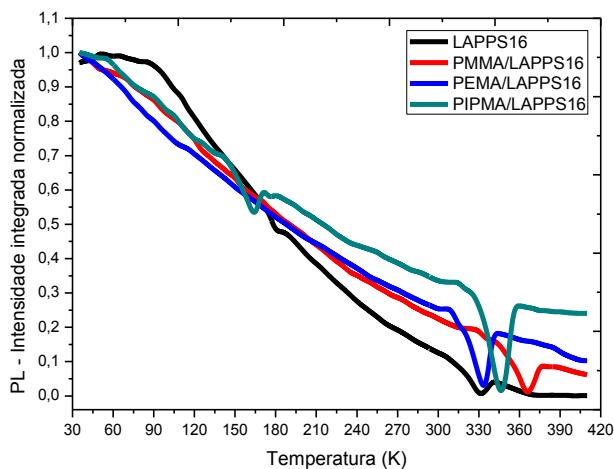
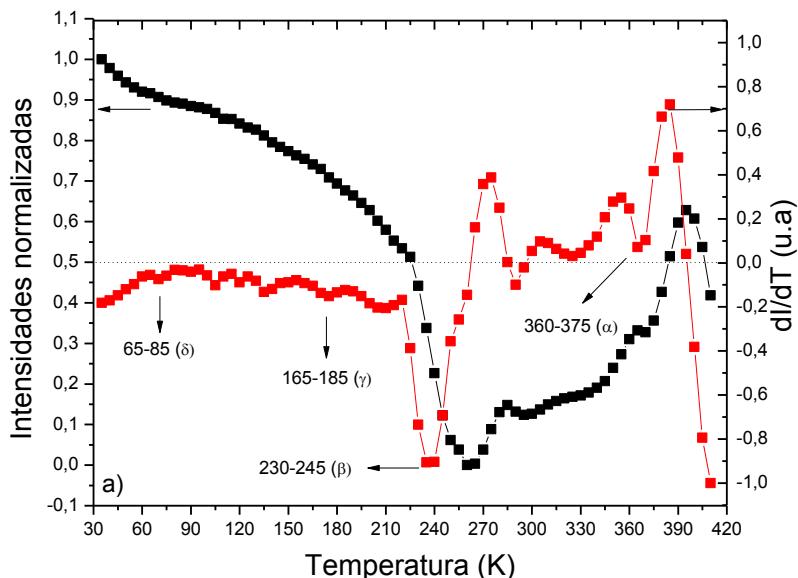


Figura 43 - PL integrada em função da temperatura para LAPPS16 em filme e as blendas MMA'S/LAPPS16, todas excitadas em 488 nm.

Através da Figura 44 podemos aferir as temperaturas de relaxação do PMMA com base na alteração da intensidade total de luminescência do LAPPs16. A intensidade da PL integrada do PMMA/LAPPs16 apresenta várias descontinuidades ao longo da escala de temperatura analisada, mas foi possível identificar as temperaturas de relaxação pela análise da curva e com base na literatura [31,49], onde aferimos a faixa de valores de temperaturas de relaxação δ de 65-85 K, γ de 165-185 K, β de 230-245 K e α de 360-375 K. Para temperaturas maiores que T_β os processos de emissão são mais complexos devido interações intermoleculares, o que justifica maiores variações na curva da PL integrada acima da temperatura 270 K [34]. Na figura apresentamos uma curva da variação da PL integrada com a temperatura $\frac{dI}{dT}$ onde ficam pronunciadas os valores das temperatura de relaxação da matriz. Este procedimento foi adotado para todas as blendas poliméricas a seguir. Estudos do tempo de vida de fosforescência em função da temperatura para a Benzofenona como sonda luminescente em uma matriz de PMMA mostraram que as relaxações β e α são aproximadamente em 243 K e 323 K, respectivamente [50]. Observamos que quando excitada em 488 nm Figura 44b as medidas não apresentam definição suficiente para a determinação das temperaturas de relaxações, como no caso da excitação em 405 nm. Onde fica visível apenas a temperatura de relaxação α e a T_g em 378 K.



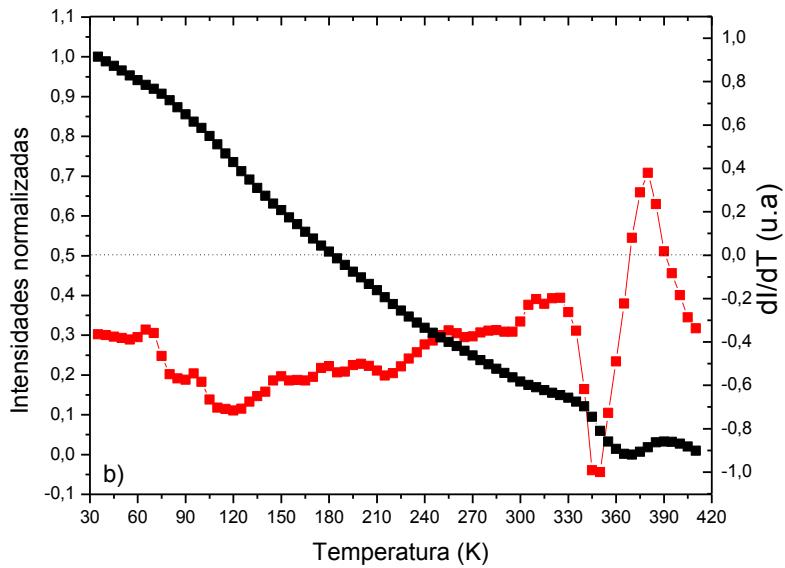


Figura 44 - PL integrada em função da temperatura e sua derivada para a blenda PMMA/LAPPS16, a) excitação em 405 nm; b) excitação em 488 nm.

Na Figura 45 a intensidade da PL integrada do PEMA/LAPPS16 apresenta descontinuidades aparentes para as faixas de temperatura 100-125 K, 160-185 K, 250-270 K e 340-370 K, o que nos permite identificar essas faixas de temperaturas como as relaxações δ , γ , β e α , respectivamente. Essas temperaturas de relaxação β e α já foram relatadas por outros métodos [48], já a relaxação δ foi observada em 50 k [51,52]. A curva apresenta comportamento mais definido acima da relaxação β quando comparada a curva do PMMA/LAPPS16 Figura 44a, isso pode ser explicado devido ao baixo valor da T_g (339 K) quando comparado ao PMMA $T_g = 378$ K. O baixo valor da T_g do PEMA propicia uma grande transferência interna de energia no LAPPS16 o que pode ser verificado pela grande queda na emissão da blenda acima da temperatura de relaxação β , certamente os segmentos pequenos do LAPPS16, que antes estavam “travados” pela matriz de PEMA, agora estão livres, o que, por sua vez, permite maior transferência de energia por canais não radiativos, como transferência de energia por ressonância de estados vibracionais ou difusão de radiação por defeitos estruturais, por exemplo. Isso indica que acima dessa temperatura a variação do ambiente estrutural do PEMA influencia muito a emissão do LAPPS16. A relaxação α ativa o movimento da cadeia principal do PEMA, o que influencia negativamente a emissão do LAPPS16 permitindo a transferência de energia como discutido. Ou seja, acima da temperatura T_β a desordem local favorece uma maior

transferência interna de energia nessa blenda dissipando a radiação em canais não radiativos. Esse dado corrobora com a baixa eficiência quântica dessa blenda quando comparadas as demais Figura 39. Observamos que quando a amostra é excitada em 488 nm Figura 45b as medidas não apresenta parâmetros suficientes para a determinação das temperaturas de relaxações como no caso da excitação em 405 nm.

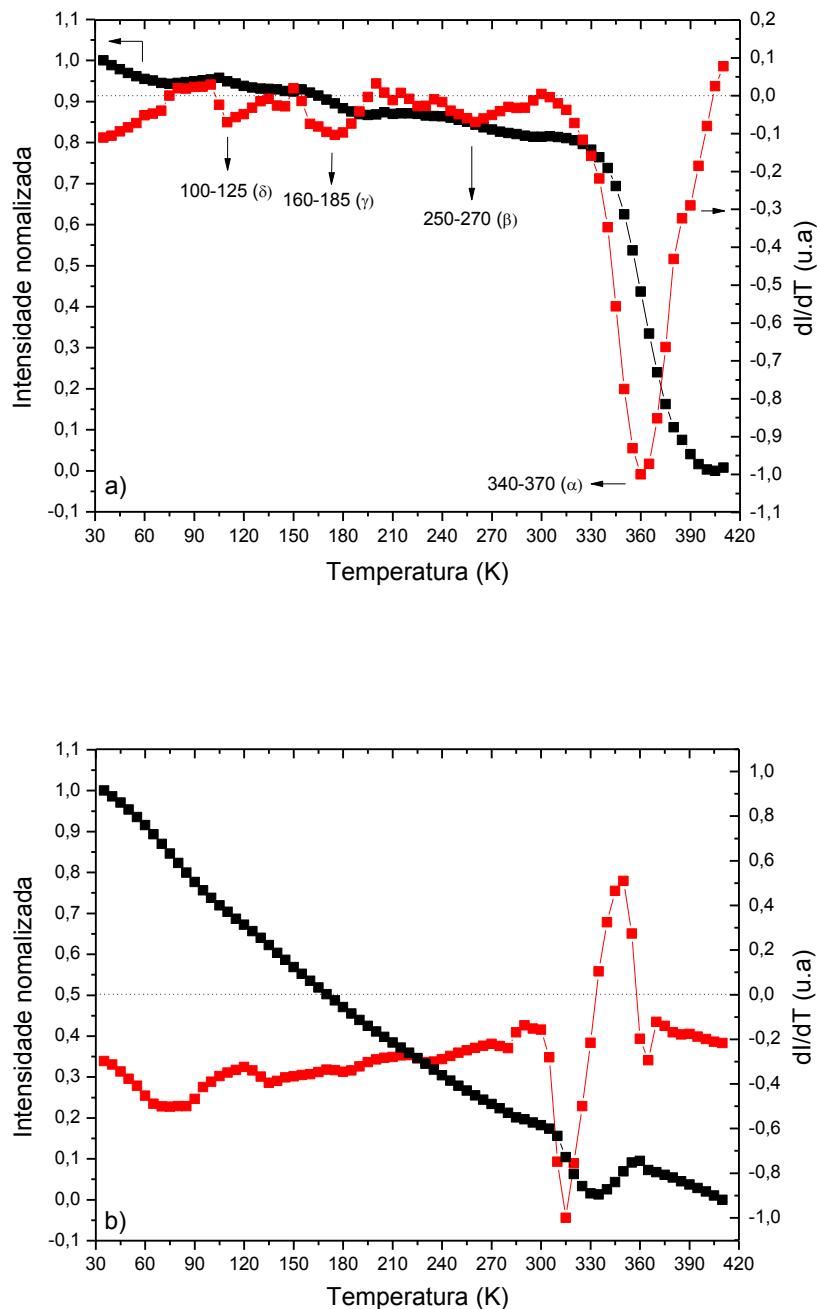
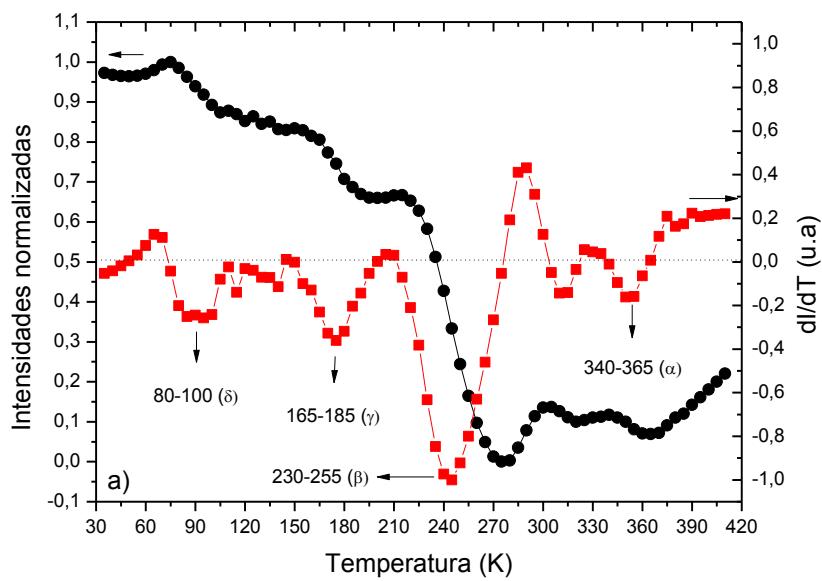


Figura 45 - PL integrada em função da temperatura e sua derivada para a blenda PEMA/LAPPS16, a) excitada em 405 nm e b) excitada em 488 nm.

Através da Figura 46 podemos aferir as temperaturas de relaxação do PIPMA com base na alteração da intensidade total de luminescência do LAPPSS16. A intensidade da PL Figura 46a integrada do PIPMA/LAPPSS16 apresenta várias descontinuidades ao longo da escala de temperatura analisada, mas temos algumas descontinuidades muito pronunciadas, as quais nos permitiu identificar as faixas de temperaturas onde ocorrem as ativações das relaxações, os valores aferidos para as relaxações δ , γ , β e α são respectivamente 80-100 K, 165-185 K, 230-255 K e 340-365 K. Assim como ocorreu no caso da blenda PMMA/LAPPSS16 verificamos também uma maior complexidade nos processos de emissão para temperaturas maiores que T_β , justificando maiores variações na curva da PL integrada acima dessa temperatura [34]. Observamos que quando excitada em 488 nm Figura 46b as medidas não apresenta parâmetros suficientes para a determinação das relaxações como no caso da excitação em 405 nm.



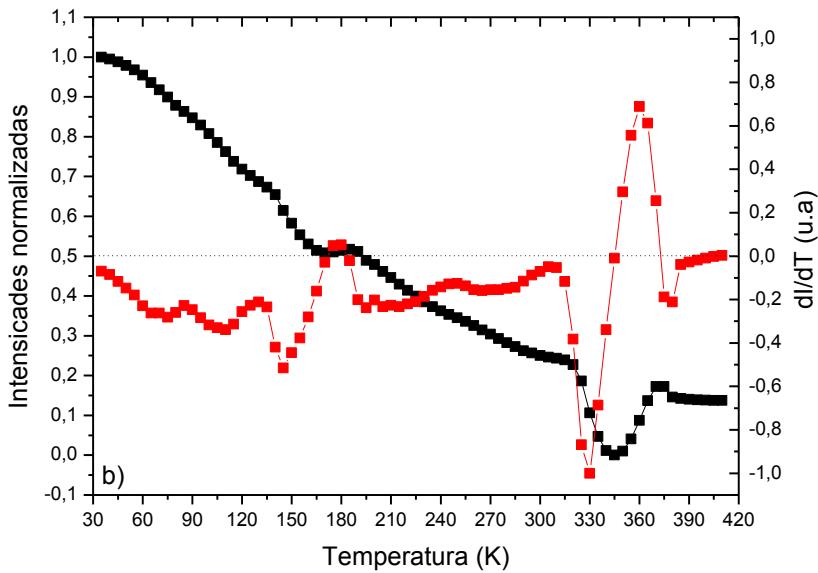


Figura 46 - PL integrada em função da temperatura e sua derivada para a blenda PIPMA/LAPPS16 a) excitada em 405 nm e b) excitada em 488 nm.

Assim a técnica da utilização da sonda luminescente LAPPS16 na matriz dos MMA'S, quando estas foram excitadas em 405 nm, foi bem sucedida, possibilitando a determinação do intervalo de temperatura das relaxações dos metacrilatos. A Tabela 8 mostra o consolidado desses valores, em ordem decrescente, para as temperaturas de relaxações α , β , γ e δ .

Tabela 8 - Faixa das temperaturas de relaxação aferidas nas curvas de PL em função da temperatura para as blendas.

Blenda	T_α (K)	T_β (K)	T_γ (K)	T_δ (K)
PMMA/LAPPS16	360-375	230-245	165-185	65-85
PEMA/LAPPS16	340-370	250-270	160-185	100-125
PIPMA/LAPPS16	340-365	230-255	165-185	80-100

CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

6.1 Conclusões

Assim concluímos pelas análises de todas as medidas que: Não há mudanças estruturais na matriz hospedeira, MMA's, devido à presença do LAPPs16 nessas matrizes, isso mostra que não há interações entre esses dois polímeros que possa provocar alterações estruturais. Pelas medidas de absorção foi possível verificar que praticamente não há interações entre as cadeias do LAPPs16 com a matriz MMA's a ponto de provocar mudanças no espectro de absorção do polímero luminescente LAPPs16, essas medidas também mostram que as transições indicadas no espectro são do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, conforme prevê a literatura e que as distribuições dos comprimentos de conjugações são similar entre as blendas indicando que o LAPPs16 se encontra muito disperso na matriz dos MMA'S. As medidas de PL mostram que o ramo lateral influencia na emissão das blendas, e por sua vez é determinante na eficiência quântica, a maior influência ocorreu para a blenda PEMA/LAPPs16 isso pode ser explicado pelas várias conformações que o ramo lateral do PEMA pode assumir no ambiente químico do LAPPs16 alterando sua emissão. A comparação entre as medidas de absorção e fotoluminescência, PL, mostraram que o superposição entre esses espectros é maior no caso da blenda PEMA/LAPPs16. A superposição entre a absorção e a PL está diretamente associado à probabilidade de transferência interna de energia o que corrobora com o fato de que a blenda PEMA/LAPPs16 apresenta menor rendimento quântico que as demais. A análise dos espectros de fotoluminescência de emissão, PLE, e absorbância também mostraram ser mais provável a transferência interna de energia por autoabsorção no caso da blenda PEMA/LAPPs16, pois esses dois espectros tem uma maior superposição. Já a baixa formação de agregados nas blendas pode ser comprovada pela boa superposição dos espectros de fotoluminescência de excitação, PLE, e absorbância, assim como corroborado com as medidas de elipsometria de emissão mostrando que o LAPPs16 está em estado altamente disperso e que praticamente não há formação de agregados, as medidas de elipsometria de emissão ainda mostraram que as blendas emitem luz polarizada preferencialmente na direção da excitação e que o grau de polarização é praticamente independente da matriz hospedeira. As medidas de PL em função da temperatura mostrou que o estudo de relaxações em polímeros usando o LAPPs16 como sonda luminescente foi

eficaz e nos permitiu aferir as faixas de temperaturas onde ocorrem a ativação das relaxações δ , γ , β e α . Os dados obtidos estão de acordo com trabalhos de referência já realizados. Além da determinação das faixas de temperaturas de relaxação as medidas também corroboraram com as demais no sentido de confirmar as observações já realizadas, por exemplo, o fato da blenda PEMA/LAPPS16 apresentar menor eficiência quântica que as demais blendas, foi confirmado por essas medidas, onde ficou claro que a transferência interna de energia nessa blenda é mais acentuada que nas demais indicando a forte influência do ramo lateral do PEMA na emissão do LAPPS16, principalmente para temperaturas acima da T_β . De forma geral foi demonstrado que o ramo lateral dos MMA's tem influência na emissão do LAPPS16 devido a várias conformações do ramo lateral no ambiente químico do LAPPS16.

Este trabalho foi importante para a continuidade do desenvolvimento do estudo espectroscópico e fotofísico de blendas poliméricas luminescentes, ajudando a difundir a técnica de elipsometria que vem ganhando mais espaço como mais uma ferramenta de caracterização óptica. Mas principalmente o que diz respeito ao estudo da relaxação em polímeros, pois se trata de um vasto campo de estudo com um número grande de trabalhos publicados. A técnica da sonda luminescente utilizada aqui foi comprovadamente eficiente, embora muitas pesquisas ainda devem ser realizadas nesse sentido.

6.2 Perspectivas Futuras

Foi realizado também estudos das relaxações nas mesmas blendas após um processo de annealing, porém os resultados foram inconclusivos, ficando então como um trabalho a ser desenvolvido no futuro.

Ainda há muito que se pesquisar no campo de polímeros semicondutores por sua empregabilidade em dispositivos optoeletrônicos. Uma das possibilidades em estudo para a continuação das pesquisas é a de células fotovoltaicas orgânicas (OPV) no que diz respeito à camada ativa e também no desenvolvimento de eletrodos para a substituição do ITO, como injetor de buracos, tendo se em vista que esse tipo de material é um fator predominante no custo final de produção de OPVs.

CAPÍTULO 7 - REFERÊNCIAS

7.1 Referências

1. HUMMELGEN, I. A.; ROMAN, L. S.; DE LIMA, J. R. Polímeros Conjugados como Camada Ativa de Diodos Emissores de Luz e Fotodetectores. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p. 55-63, 1998.
2. TABORDA, C. Info Online, 23 maio 2012. Disponível em: <<http://info.abril.com.br/noticias/blogs/gadgets/tvs/lg-exibe-sua-tv-oled-de-55-e-4-mm-de-espessura/>>. Acesso em: 30 agosto 2012.
3. IBIAPINA, R. M. **Controlando a Degradação do MEH-PPV - Dissertação de Mestrado**. Terezina: UFPI, 2010.
4. COSSIOLLO, R. D. F. **Eletroluminescência e Morfologia de Blendas Poliméricas:** Copolímeros Iônicos de SAA e Blendas com MEH-PPV - Tese de Doutorado. Campinas: [s.n.], 2007.
5. TOZONI, J. R. et al. De-aggregation of a polyfluorene derivative in clay nanocomposites: A photophysical study. **European Polymer Journal**, v. 47, n. 12, p. 2259–2265, 2011.
6. IYENGAR, N. A. et al. Morphology evolution in nanoscale light-emitting domains in MEH-PPV/PMMA blends. **Macromolecules**, v. 36, p. 8978-8985, 2003.
7. SHEN, F. Z. et al. Bright and colour stable white polymer light-emitting diodes. **Semiconductor Science and Technology**, v. 21, n. 2, p. 16-19, 2006.
8. AKCELRUD, L. **Fundamentos da Ciência dos Polímeros**. São Paulo: Ed. Manole, Barueri, 2007.
9. HEEGER, A.; MACDIARMID, A. G.; SHIRAKAWA, H. For the discovery and development of conductive polymers. - The Nobel Prize in Chemistry 2000, 2000.
10. TONILO, R. **Método de Encapsulamento de Dispositivos Orgânicos Usando o Polímero Poli-isobuteno e Dispositivos Chaveadores Feitos em Geometria de**

- Contatos Co-Planares - Tese de Doutorado.** Curitiba: [s.n.], 2005.
11. MARK, H. F. et al. In **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1985.
 12. MAIA, D. J.; PAOLI, M.-A. D.; ALVES, O. L. Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras. **Química Nova**, v. 23, p. 204-215, 2000.
 13. HALLS, J. J. M. **Photoconductive Properties of Conjugates Polymers**. Cambridge: University of Cambridge Press, 1997.
 14. GLOGAUER, A. Síntese e caracterização fotofísica de dois copolímeros eletroluminescentes um completamente conjugado e outro multibloco tendo como unidade cromofórica o fluoreno-vinileno-fenileno - **Tese de Doutorado**. Curitiba: Departamento de Química, UFPR, 2004.
 15. FLORY, P. J. **Principles of Polymer Chemistry**. New York: Cornell University Press, 1953.
 16. SALANECK, W. . R.; BRÉDAS, J. L. **Conjugated Polymer Surfaces and Interfaces**. New York: Cambridge University Press, 1996.
 17. RABEK, J. F. **Mechanisms of Photophysical Processes and Photochemical Reactions in Polymers**. Stockholm: John Wiley & Sons Ltda, 1987.
 18. RURROUGHES, J. H. et al. Ligth-emitting diodes based on conjugated polymers. **Nature**, v. 34, p. 539, 1990.
 19. HEROLD, M.; GMEINER, J.; SCHWOERER, M. Preparation of light emitting diodes on flexible substrates: Elimination reaction of poly(p-phenylene vinylene) at moderate temperatures. **Acta Polymerica**, v. 45, p. 392-395, 1994.
 20. YU, G.; PAKBAZ, K.; HEEGER, A. J. Semiconducting polymer diodes: Large size, low cost photodetectors with excellent visible-ultraviolet. **Applied Physics Letters**, v. 64, p. 3422-3424, 1994.
 21. HEEGER, A. J. Self-assembled networks of conducting polyaniline: A new class of conducting polymer blends. **Trends in Polymer Science**, v. 3, p. 39-47, 1995.

22. MARLETTA, A. **Propriedades Ópticos de Semicondutores Orgânicos à Base de Polímeros Emissores de Luz - Tese de Doutorado.** São Carlos: [s.n.], 2001.
23. E.J.W.LIST et al. Excitation energy migration in highly emissive semiconducting polymers. **Chemical Physics Letters**, v. 325, p. 132-138, 2000.
24. VALEUR, B. **Molecular Fluorescence: Principles and Applications.** New York: Wiley-VCH Verlag GmbH., 2002.
25. GUILLET, J. **Polymer Photophysics and Photochemistry: An Introduction to the Study of Photoprocesses in Macromolecules.** 1^a. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1987.
26. FRIENDA, R. H. et al. Electronic excitations in luminescent conjugated polymers. **Solid State Communications**, v. 102, p. 249–258, 1997.
27. MARLETTA, A. et al. Circular dichroism and circularly polarized luminescence of highly oriented Langmuir-Blodgett films of poly(p-phenylene vinylene). **Synthetic Metals**, 2001. 207-208.
28. PARKER, C. A. **Photoluminescence of Solutions.** Amsterdam: American Elsevier, 1968.
29. DEUS, J. F. D. **Síntese e Propriedades Físicas de Poli(metacrilato de metila-co-metacrilato de 9-metil antracenila - Dissertação de Mestrado.** Curitiba: [s.n.], 2003.
30. FRANCHETTI, S. M. M. **Estudo de Relaxações em Polímeros e Blendas Poliméricas Através de uma Sonda Fluorescente - Tese de Doutorado.** Campinas: [s.n.], 1992.
31. DEUS, J. F. D. et al. Relaxations of Poly(methyl methacrylate) Probed by Covalently Attached Anthryl Groups. **Macromolecules**, v. 37, p. 6938-6944, 2004.
32. KHANNA, Y. P. et al. Dynamic Mechanical Relaxations in Polyethylene. **Macromolecules**, v. 18, p. 1302-1309, 1985.
33. HENDRA, P. J.; PASSINGHAM, C. The effect of cold treatment on the β -relaxation

- of low density polyethylene. **European Polymer Journal**, v. 27, p. 127-134, 1991.
34. SABADINI, A.; ATVARS, T. D. Z. Estudo de Relaxações em Polímeros Usando Sondas Luminescentes. **Química Nova**, v. 12, p. 318-324, 1989.
35. KAKIZAKI, M.; KAKUDATE, T.; HIDESHIMA, T. Comparative study of dielectric, mechanical, and nuclear magnetic relaxations in linear polyethylene. II. Relaxation spectroscopy of the α , β , and γ loss bands with special emphasis on fine structure. **Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition**, v. 23, p. 809-824, 1985.
36. GRAF, R. et al. Structure of amorphous poly-ethylmethacrylate, A wide-angle x-ray scattering study. **The Journal of Chemical Physics**, 2005. 122.
37. PANKOVE, J. I. **Optical Processes in Semiconductors**. Mineola: Dover Publications, 1971.
38. ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Física do Estado Sólido**. Tradução de Maria Lucia Godinho de Oliveira. São Paulo: Cengage Learning, 2011.
39. NUSSENZVEIG, H. M. **Curso de Física Básica**. 1^a. ed. São Paulo: Blucher, v. 4, 1998.
40. GOLDSTEIN, D. H. **Polarized Light**. 2^a. ed. New York: Mercel Decker, 2003.
41. JACKSON, J. D. **Classical Electrodynamics**. 3^a. ed. [S.l.]: Wiley, 1999.
42. REITZ, J. R.; MILFORD, F. J.; CHRISTY, R. W. **Fundamentos da Teoria Eletromagnética**. 8^a. ed. Rio de Janeiro: Campos Ltda., 1982.
43. MACHADO, K. D. **Teoria do Eletromagnetismo**. Ponta Grossa: UEPG, v. 1, 2000.
44. FILHO, D. D. A. B. **Caracterização de Filme Fino Sol-Gel por Elipsometria - Dissertação de Mestrado**. São Carlos: [s.n.], 1992.
45. ALLIPRANDINI, P. **Efeitos de Ordenamentos na Polarização da Luz Emitida por Filmes de Polímeros Semicondutores - Dissertação de Mestrado**. Uberlândia: [s.n.], 2007.

46. COLLETT, E. **Polarized Light: Fundamentals and Applications.** New York: Marcel Dekker, Inc, v. 36, 1993.
47. ALLIMPRANDINI, P. **Aplicação da Técnica de Elipsometria Para Caracterização de Materiais Luminescentes.** Uberlândia: [s.n.], 2012.
48. HIGGENBOTHAM-BERTOLUCC, P. R.; GAO, H.; HARMON, J. P. Creep and Stress Relaxation in Methacrylate Polymers: Two Mechanisms of Relaxation Behavior Across the Glass Transition Region. **Polymer Engineering and Science**, v. 41, n. 5, p. 873-880, 2001.
49. MARK, J. E. **Physical Properties of Polymers Handbook.** 2^a. ed. Cincinnati: Springer, 2007.
50. HORIE, K.; MITA, I. Photochemistry in polymer solids. Decay of benzophenone phosphorescence in poly(methyl methacrylate). **Chemical Physics Letters**, v. 93, p. 61-65, 1982.
51. SHIMIZU, K. et al. Dielectric and ultrasonic studies of the δ -relaxation of poly(ethyl methacrylate). **Journal of Polymer Science Polymer Physics Edition**, v. 11, p. 1641-1652, 1973.
52. YOSHII, K.; MACHIDA, S.; HORIE, K. Local Free Volume and Structural Relaxation Studied with Photoisomerization of Azobenzene and Persistent Spectral Hole Burning in Poly(alkyl methacrylate)s at Low Temperatures. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 38, p. 3098-3105, 2000.

CAPÍTULO 8 - ANEXOS

8.1 Anexos

Nesse capítulo apresentaremos todos os dados de elipsometria de emissão juntamente com os dados calculados conforme já descrito na sessão 5.6. Além um apêndice sobre a determinação dos Parâmetros de Solubilidade de Hildebrand para polímeros.

A Figura 47 mostra os espectros de fotoluminescência (PL) normalizados das blendas MMA'S/LAPPS16, todos excitados a 430 nm, ou seja, próximo ao máximo de absorção do LAPPS16. Obervamos que a forma da banda de emissão pouco muda de uma blenda em relação à outra nesse comprimento de onda de excitação. A blenda PMMA/LAPPS16 apresenta um centro de emissão em 495 nm, a blenda PEMA/LAPPS16 tem centro de emissão em 494 nm e a blenda PIPMA/LAPPS16 o centro de emissão em 496 nm. Assim podemos concluir que essas blendas tem um pequeno deslocamento de emissão quando comparadas.

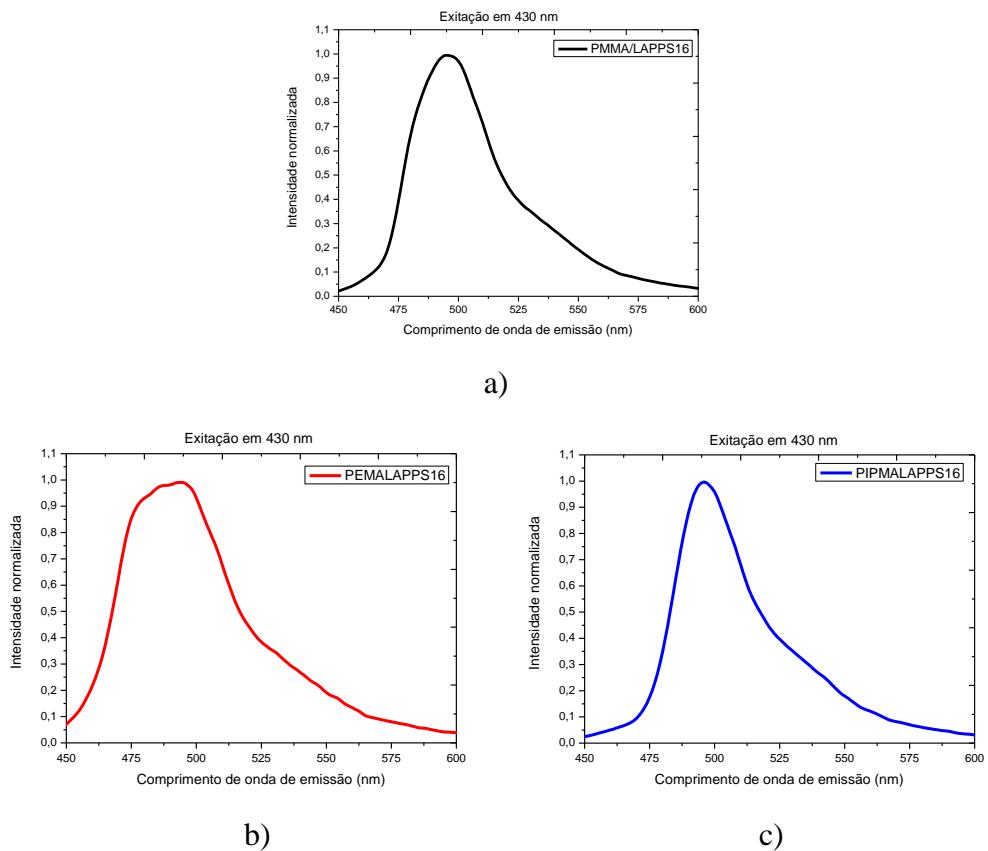


Figura 47 - Espectros de fotoluminescência das blendas metacrilatos/LAPPS16 excitados a 430 nm.

Na Figura 48 mostra a comparação das emissões normalizadas dessas blendas poliméricas quando excitadas nos comprimentos de onda 350, 430, 465 e 470 nm. As blendas PMMA/LAPPS16 e PIPMA/LAPPS16 apresentam praticamente o mesmo espectro de fotoluminescência quando excitadas em 350 nm e 430 nm, Figura 48 a e Figura 48 b, respectivamente, e o mesmo espectro quando excitada nos vários comprimentos de onda indicados. O PEMA/LAPPS16 sofre um pequeno deslocamento para o azul quando comparado com as demais blendas. Ainda na Figura 48 b e Figura 48 c observamos que os espectros de PL para o filme PEMA/LAPPS16 são mais resolvidos apresentando um ombro deslocado para o vermelho.

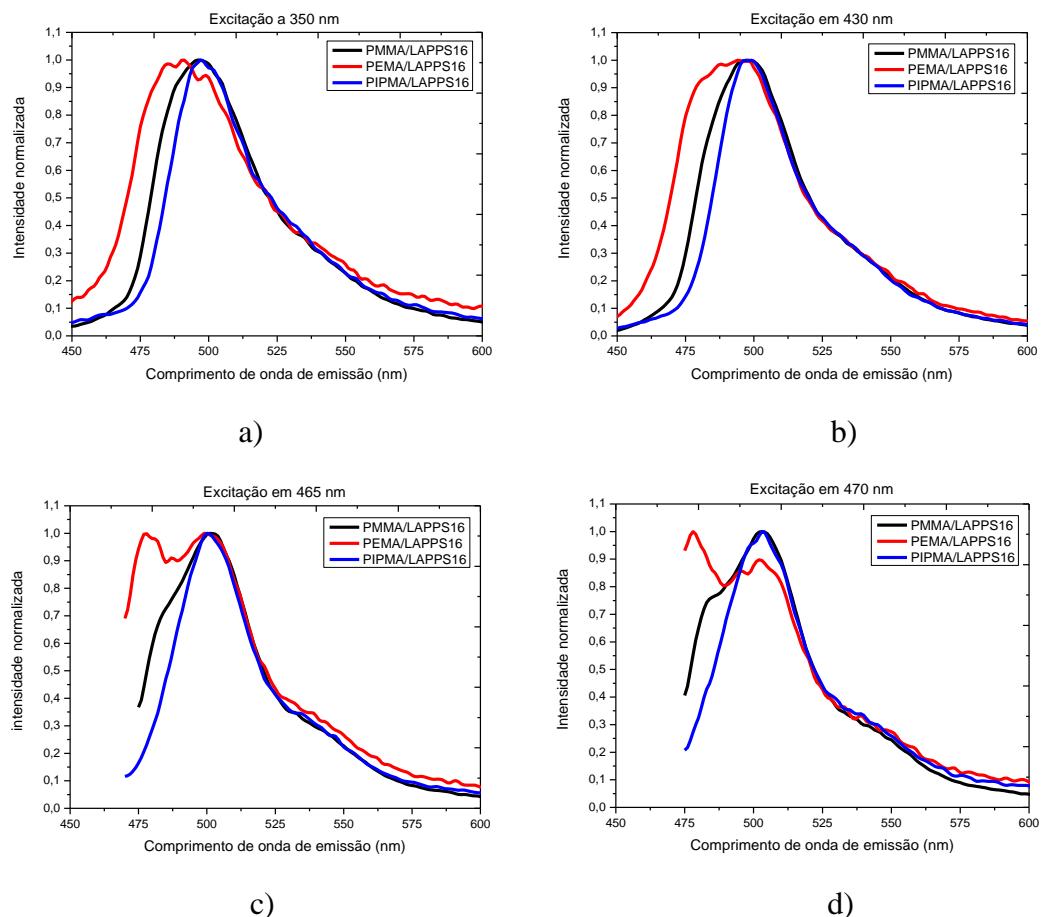


Figura 48 - Espectros de fotoluminescência normalizadas comparando a intensidade de emissão das blendas metacrilatos/LAPPS16. a) excitação a 350 nm, b) excitação a 430 nm c) excitação a 465 nm e d) excitação a 470 nm.

A Figura 49 mostra os espectros de PL das blendas metacrilatos/LAPPS16 excitados em 350, 430, 465 e 470 nm onde é possível observar que a blenda PMMA/LAPPS16 tem maior intensidade de emissão seguida pela blenda PIPMA/LAPPS16 e depois por

PEMA/LAPPS16 essa diferença de intensidade de emissão se justifica pela concentração do polímero emissor LAPPS16 nas blendas em questão.

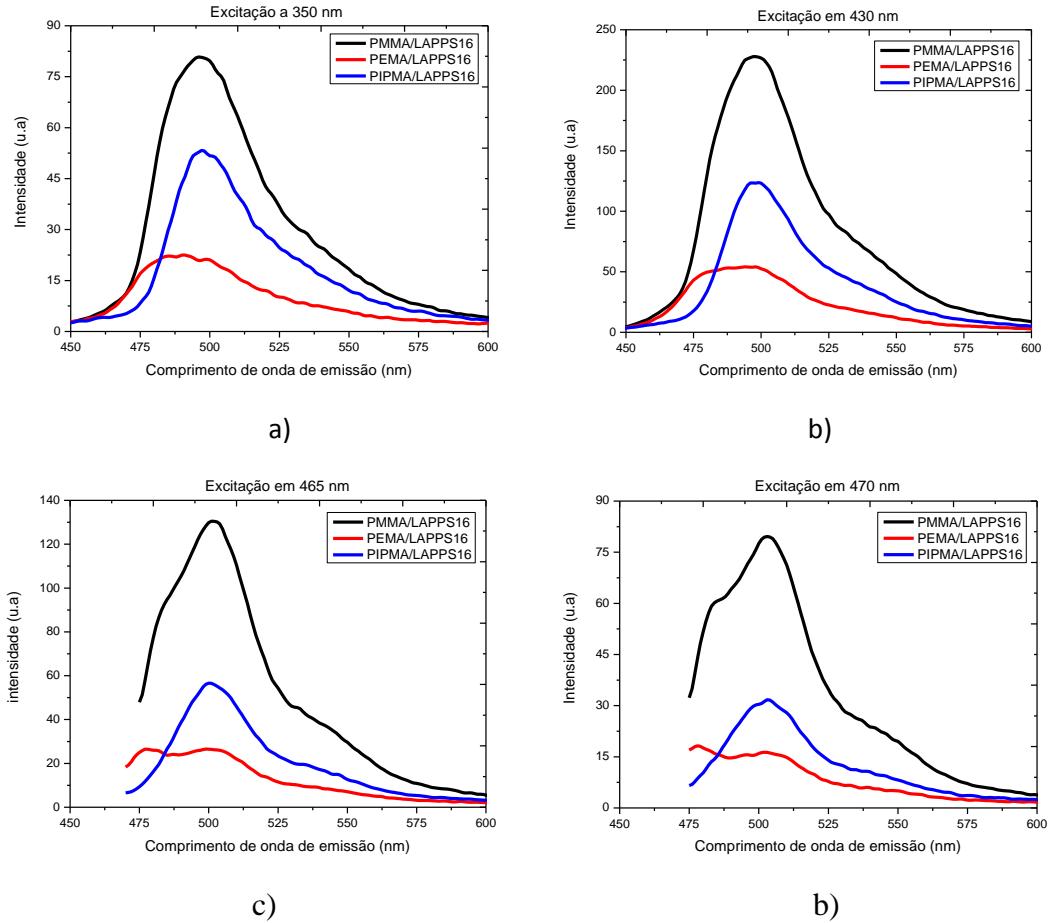


Figura 49 - Espectros de PL das blendas metacrilatos/LAPPS16 excitadas a 350, 430, 465 e 470 nm.

A Figura 50 mostra o espetro de PL das blendas metacrilatos/LAPPS16 excitados em vários comprimentos de onda. Observamos que quando a excitação é feita em torno do centro de absorção do polímero luminescente LAPPS16, 420 nm, Figura 33, a intensidade de emissão é maior, se destacando dos demais comprimentos de onda de excitação. Quando as amostra são excitadas em 350 nm a baixa intensidade se justifica, pois nesse comprimento de onda, a excitação ocorre na extremidade esquerda da banda de absorção, conforme Figura 33, cuja região apresenta pequena densidade de estados acessíveis. Já para comprimentos de onda maiores que o centro de absorção tem a mesma justificativa, entretanto agora a pequena densidade de estados acessíveis está localizada a direita do máximo de absorbância.

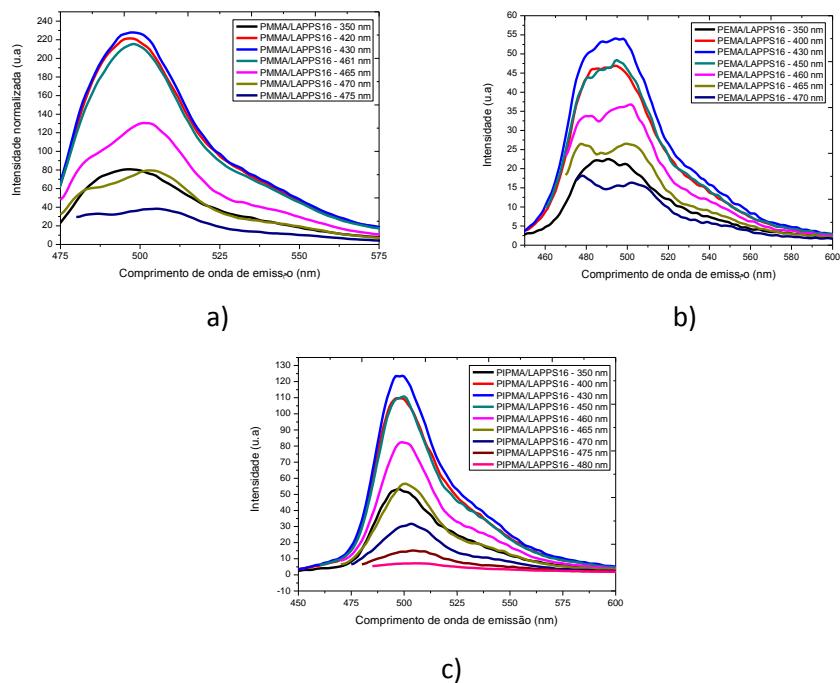
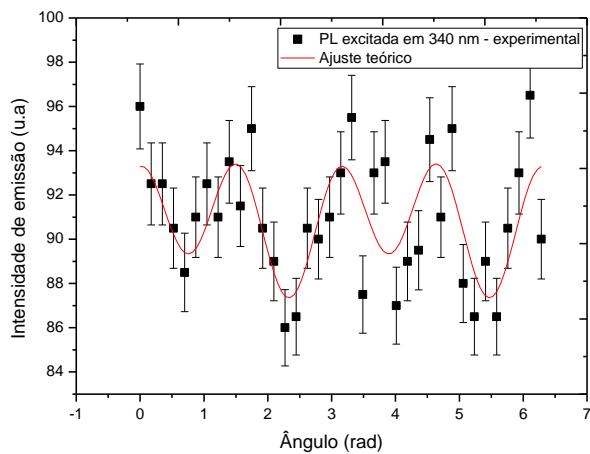
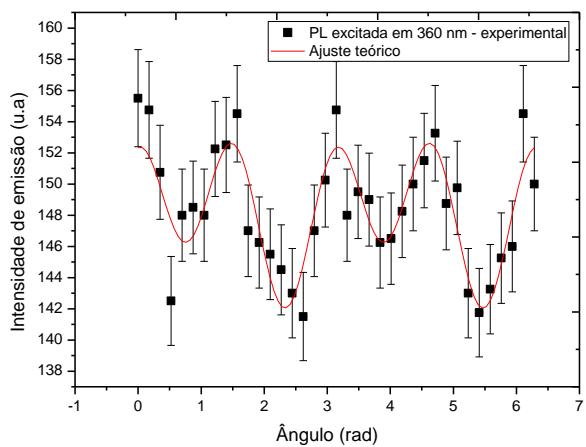


Figura 50 - Espectros de emissão das blendas metacrilatos/LAPPS16 para vários comprimentos de onda de excitação.



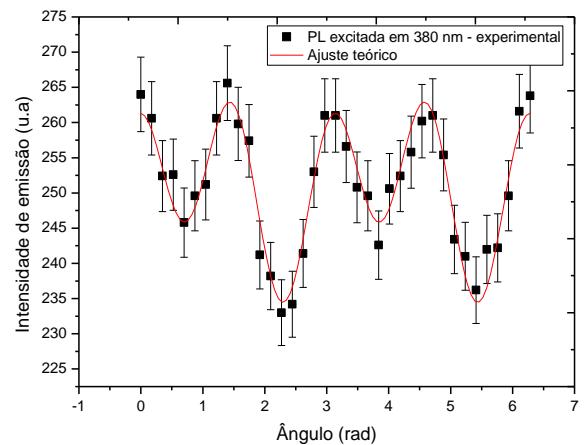
	Erro			Erro	
S ₀	176,71952	0,28732	P	0,05723	0,02167
S ₁	-9,85812	2,02246	χ	0,00561	0,00581
S ₂	1,07776	2,07348	Ψ	-0,05445	0,23299
S ₃	1,98339	1,02348	±b/a	0,00561	0,00581

Figura 6. 1- Elipsometria de emissão para a blenda PMMA/LAPPS16 com excitação em 340 nm e tabela de dados referentes ao estado de polarização da luz emitida pela blenda.



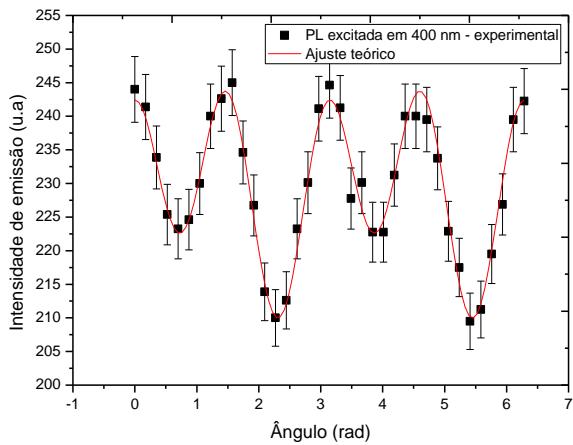
	Erro			Erro	
S_0	288,36268	0,27998	P	0,05873	0,01323
S_1	-16,29014	1,96186	χ	0,89237	0,02677
S_2	1,90898	2,00336	ψ	0,00731	0,00345
S_3	4,21549	0,99077	$\pm b/a$	-0,05833	0,13586

Figura 6. 2- Elipsometria de emissão para a blenda PMMA/LAPPS16 com excitação em 360 nm e tabela de dados referentes ao estado de polarização da luz emitida pela blenda.



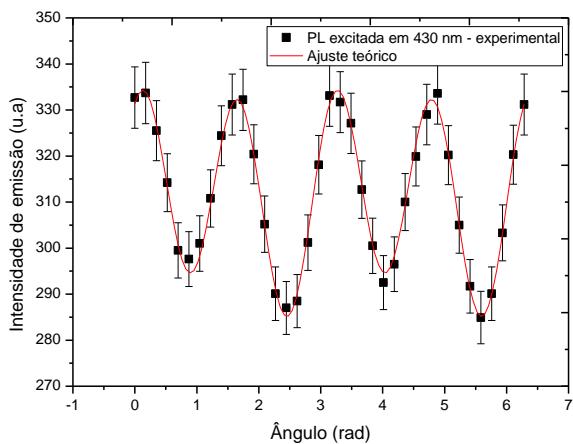
	Erro			Erro	
S_0	481,18567	0,34017	P	0,09280	0,00787
S_1	-41,44104	2,38708	χ	0,83541	0,02506
S_2	12,01988	2,43836	ψ	0,01195	0,00251
S_3	11,50306	1,19743	$\pm b/a$	-0,14115	0,06967

Figura 6. 3- Elipsometria de emissão para a blenda PMMA/LAPPS16 com excitação em 380 nm e tabela de dados referentes ao estado de polarização da luz emitida pela blenda.



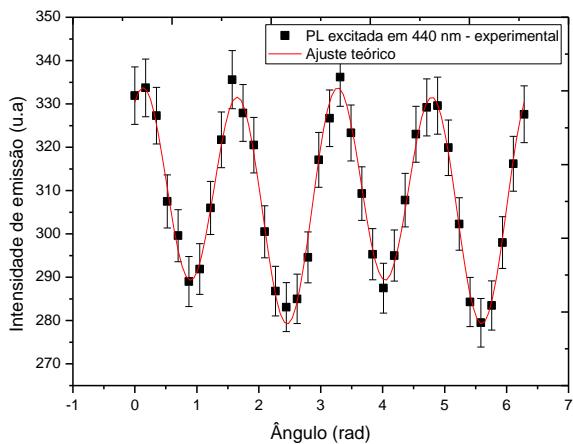
	Erro			Erro	
S_0	433,17058	0,26748	P	0,12543	0,00761
S_1	-51,64234	1,88716	χ	0,78259	0,02348
S_2	11,14782	1,93408	Ψ	0,01463	0,00219
S_3	12,67482	0,94091	$\pm b/a$	-0,10630	0,04333

Figura 6. 4- Elipsometria de emissão para a blenda PMMA/LAPPS16 com excitação em 400 nm e tabela de dados referentes ao estado de polarização da luz emitida pela blenda.



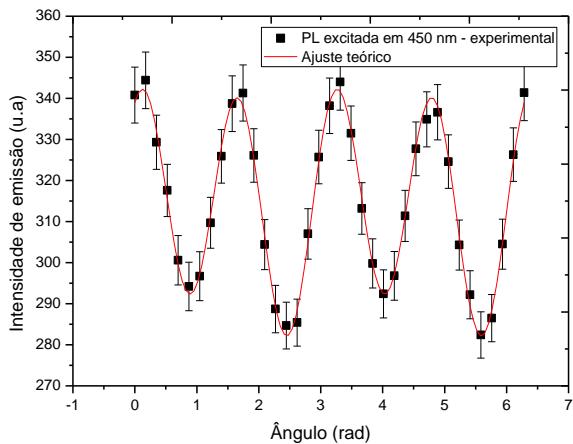
	Erro			Erro	
S_0	583,46067	0,20349	P	0,14929	0,00688
S_1	-79,16330	1,43710	χ	0,74160	0,02225
S_2	-35,03468	1,47352	Ψ	0,00829	0,00123
S_3	9,66961	0,71335	$\pm b/a$	0,20833	0,00885

Figura 6. 5- Elipsometria de emissão para a blenda PMMA/LAPPS16 com excitação em 430 nm e tabela de dados referentes ao estado de polarização da luz emitida pela blenda.



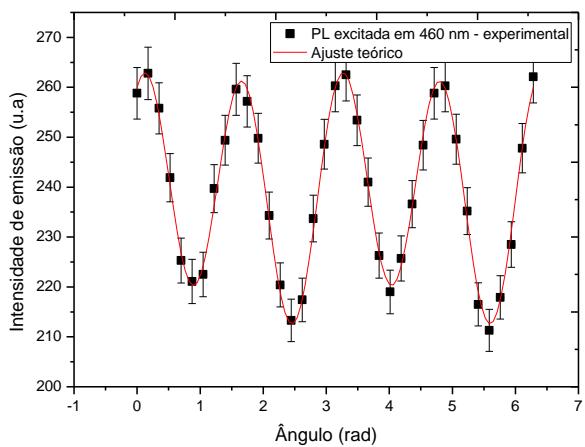
	Erro			Erro	
S_0	572,84537	0,28599	P	0,16956	0,00990
S_1	-87,91394	2,02030	χ	0,71145	0,02134
S_2	-39,98786	2,06980	ψ	0,00900	0,00175
S_3	10,31615	0,99820	$\pm b/a$	0,21344	0,01085

Figura 6.6- Elipsometria de emissão para a blenda PMMA/LAPPS16 com excitação em 440 nm e tabela de dados referentes ao estado de polarização da luz emitida pela blenda.



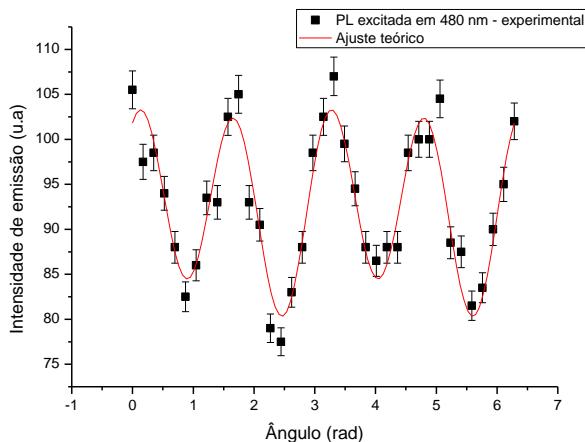
	Erro			Erro	
S_0	578,82349	0,25260	P	0,18691	0,00855
S_1	-99,03408	1,78148	χ	0,68627	0,02059
S_2	-42,30184	1,82130	ψ	0,00897	0,00152
S_3	10,38496	0,87572	$\pm b/a$	0,20184	0,00906

Figura 6.7- Elipsometria de emissão para a blenda PMMA/LAPPS16 com excitação em 450 nm e tabela de dados referentes ao estado de polarização da luz emitida pela blenda.



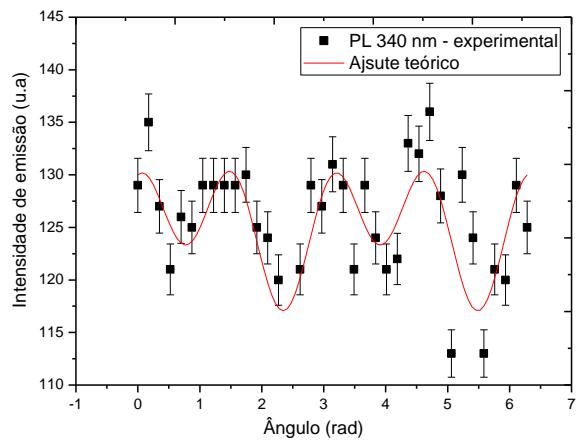
	Erro			Erro	
S_0	436,92048	0,19924	P	0,20924	0,00908
S_1	-83,06986	1,41674	χ	0,65499	0,01965
S_2	-37,35560	1,45608	Ψ	0,00902	0,00160
S_3	7,88121	0,69495	$\pm b/a$	0,21130	0,00820

Figura 6.8- Elipsometria de emissão para a blenda PMMA/LAPPS16 com excitação em 460 nm e tabela de dados referentes ao estado de polarização da luz emitida pela blenda.



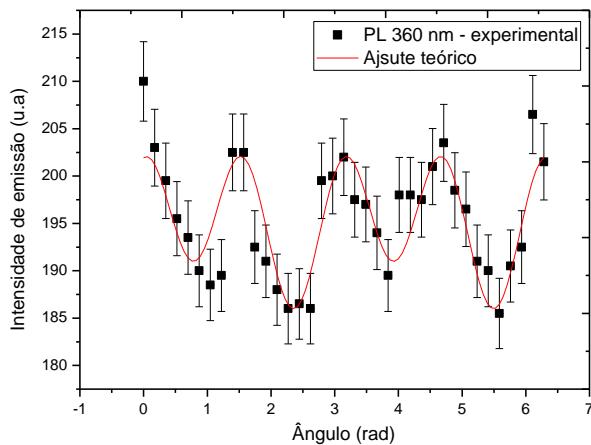
	Erro			Erro	
S_0	166,72831	0,35543	P	0,24560	0,04301
S_1	-36,89888	2,53002	χ	0,60737	0,05387
S_2	-17,23724	2,59572	Ψ	0,01275	0,00744
S_3	4,25228	1,23129	$\pm b/a$	0,21851	0,03166

Figura 6.9 - Elipsometria de emissão para a blenda PMMA/LAPPS16 com excitação em 480 nm e tabela de dados referentes ao estado de polarização da luz emitida pela blenda.



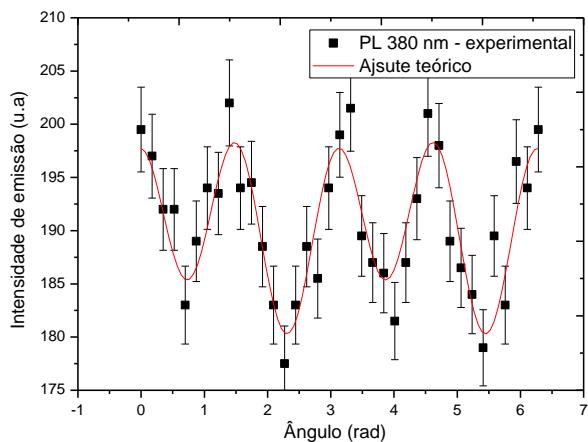
	Erro			Erro	
S_0	240,41288	0,60489	P	0,08571	0,03692
S_1	-19,60748	4,26264	χ	0,84901	0,05639
S_2	0,97596	4,37094	Ψ	0,01302	0,00899
S_3	6,25928	2,14498	$\pm b/a$	-0,02487	0,23829

Figura 6. 10 - Elipsometria de emissão para a blenda PEMA/LAPPS16 com excitação em 340 nm e tabela de dados referentes ao estado de polarização da luz emitida pela blenda.



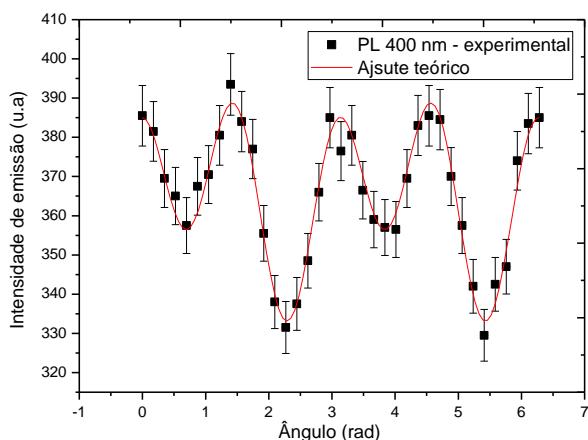
	Erro			Erro	
S_0	376,98574	0,47857	P	0,07263	0,01899
S_1	-26,92268	3,34606	χ	0,86669	0,03076
S_2	0,17676	3,41096	Ψ	0,00662	0,00448
S_3	4,99185	1,68227	$\pm b/a$	-0,00328	0,12873

Figura 6. 11 - Elipsometria de emissão para a blenda PEMA/LAPPS16 com excitação em 360 nm e tabela de dados referentes ao estado de polarização da luz emitida pela blenda.



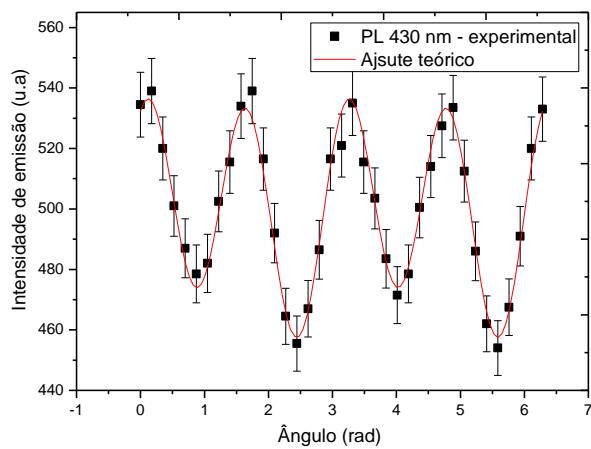
	Erro			Erro	
S_0	366,00807	0,43524	P	0,08356	0,01404
S_1	-29,47292	3,06178	χ	0,84776	0,02543
S_2	6,38452	3,13574	Ψ'	0,00696	0,00422
S_3	5,09564	1,53942	$\pm b/a$	-0,10666	0,12322

Figura 6.12 - Elipsometria de emissão para a blenda PEMA/LAPPS16 com excitação em 380 nm e tabela de dados referentes ao estado de polarização da luz emitida pela blenda.



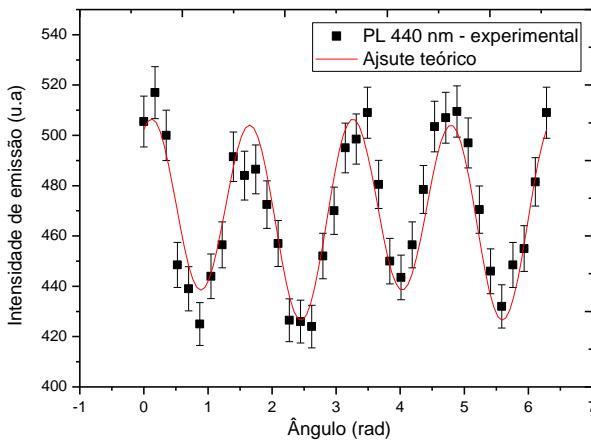
	Erro			Erro	
S_0	691,62571	0,44880	P	0,12420	0,00701
S_1	-78,55752	3,17148	χ	0,78665	0,02360
S_2	25,48894	3,25346	Ψ'	0,01708	0,00231
S_3	23,62023	1,58443	$\pm b/a$	-0,15687	0,04931

Figura 6.13 - Elipsometria de emissão para a blenda PEMA/LAPPS16 com excitação em 400 nm e tabela de dados referentes ao estado de polarização da luz emitida pela blenda.



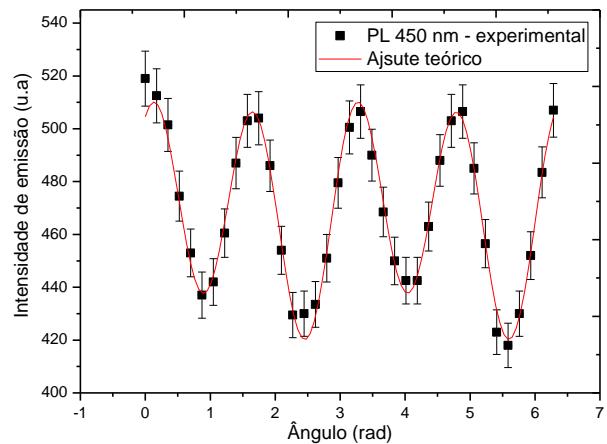
	Erro			Erro	
S_0	936,05172	0,53540	P	0,14832	0,01111
S_1	-128,66430	3,78860	χ	0,74332	0,02230
S_2	-49,38926	3,89146	Ψ	0,00895	0,00202
S_3	16,75872	1,88164	$\pm b/a$	0,18326	0,01653

Figura 6. 14 - Elipsometria de emissão para a blenda PEMA/LAPPS16 com excitação em 430 nm e tabela de dados referentes ao estado de polarização da luz emitida pela blenda.



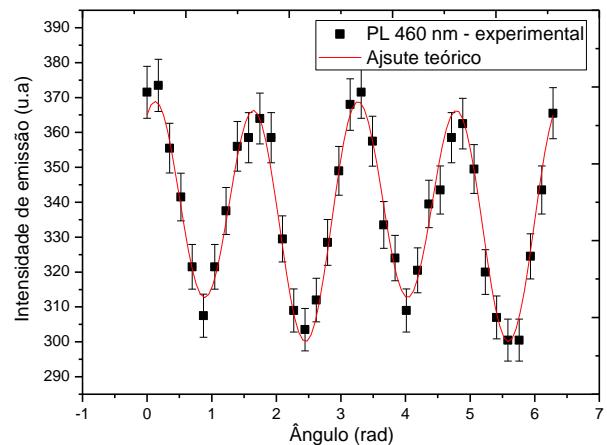
	Erro			Erro	
S_0	870,73094	1,40370	P	0,16757	0,03172
S_1	-133,80408	9,98802	χ	0,71382	0,04535
S_2	-56,89014	10,2953	Ψ	0,00702	0,00571
S_3	12,22766	4,94868	$\pm b/a$	0,20101	0,03858

Figura 6. 15 - Elipsometria de emissão para a blenda PEMA/LAPPS16 com excitação em 440 nm e tabela de dados referentes ao estado de polarização da luz emitida pela blenda.



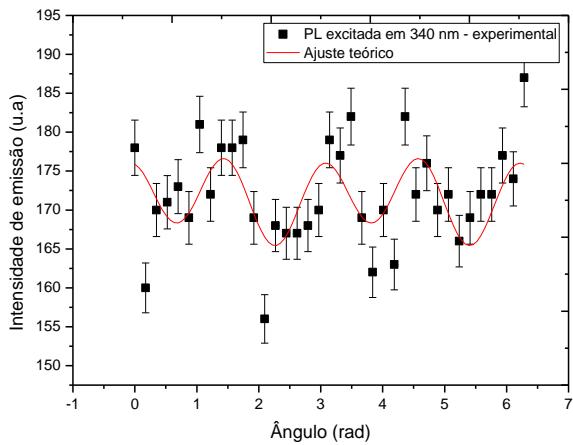
	Erro			Erro	
S_0	864,88455	0,57041	P	0,18399	0,01307
S_1	-144,24324	4,02418	χ	0,69087	0,02073
S_2	-64,77718	4,11530	Ψ'	0,01036	0,00230
S_3	17,91445	1,98059	$\pm b/a$	0,21105	0,01333

Figura 6. 16 - Elipsometria de emissão para a blenda PEMA/LAPPS16 com excitação em 450 nm e tabela de dados referentes ao estado de polarização da luz emitida pela blenda.



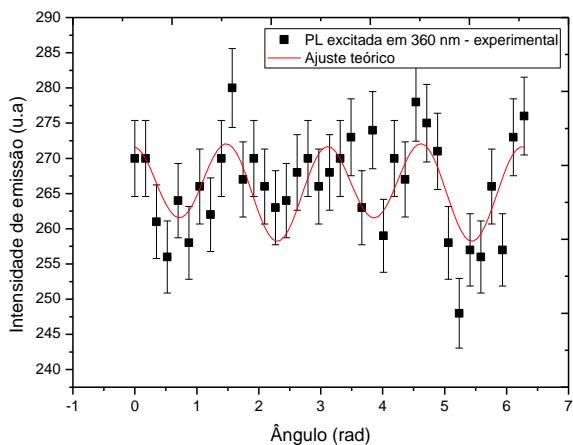
	Erro			Erro	
S_0	617,53746	0,58322	P	0,19883	0,01870
S_1	-112,52672	4,14584	χ	0,66982	0,02524
S_2	-47,41570	4,26198	Ψ'	0,01043	0,00332
S_3	12,88463	2,03809	$\pm b/a$	0,19940	0,01902

Figura 6. 17 - Elipsometria de emissão para a blenda PEMA/LAPPS16 com excitação em 460 nm e tabela de dados referentes ao estado de polarização da luz emitida pela blenda.



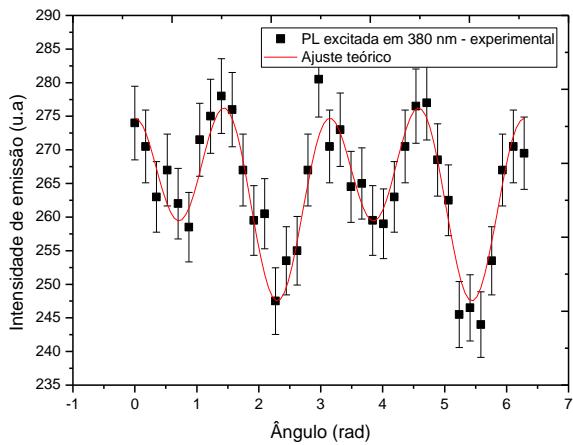
	Erro			Erro	
S_0	334,51166	0,755	P	0,05683	0,01755
S_1	-17,25066	5,29088	χ	0,89368	0,02758
S_2	7,42402	5,4036	Ψ'	0,00441	0,00801
S_3	2,95561	2,67476	$\pm b/a$	-0,20320	0,36550

Figura 6.18 - Elipsometria de emissão para a blenda PIPMA/LAPPS16 com excitação em 340 nm e tabela de dados referentes ao estado de polarização da luz emitida pela blenda.



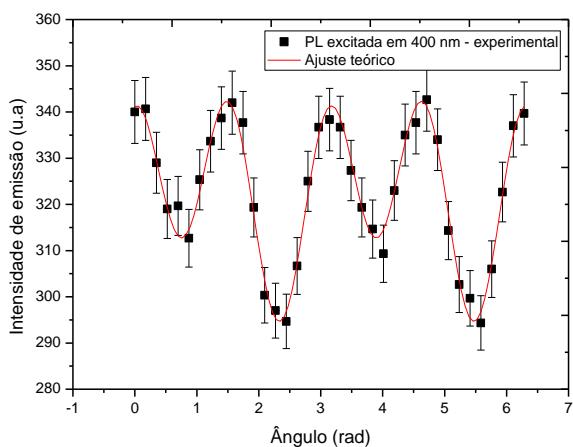
	Erro			Erro	
S_0	520,14035	0,7505	P	0,04626	0,01529
S_1	-23,09632	5,2433	χ	0,91238	0,02737
S_2	5,86654	5,3424	Ψ'	0,00321	0,00510
S_3	3,3468	2,65259	$\pm b/a$	-0,12437	0,27107

Figura 6.19- Elipsometria de emissão para a blenda PIPMA/LAPPS16 com excitação em 360 nm e tabela de dados referentes ao estado de polarização da luz emitida pela blenda.



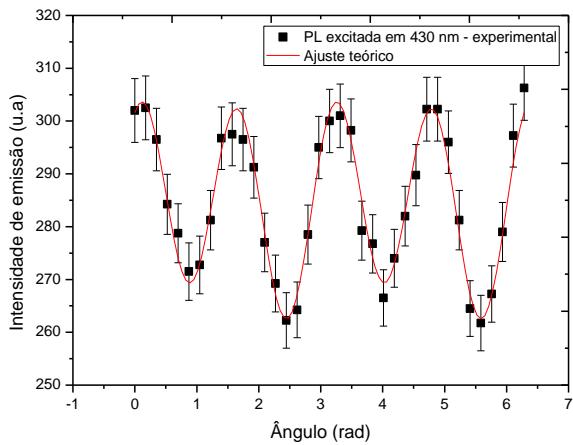
	Erro			Erro	
S_0	507,67953	0,48337	P	0,08826	0,01106
S_1	-41,7356	3,42152	χ	0,84324	0,02529
S_2	11,0497	3,52052	Ψ	0,01181	0,00341
S_3	11,99929	1,72396	$\pm b/a$	-0,12940	0,09909

Figura 6. 20- Elipsometria de emissão para a blenda PIPMA/LAPPS16 com excitação em 380 nm e tabela de dados referentes ao estado de polarização da luz emitida pela blenda.



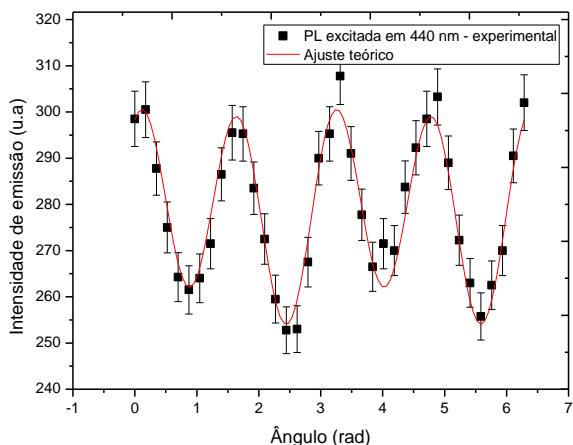
	Erro			Erro	
S_0	607,61242	0,3515	P	0,12727	0,00810
S_1	-74,74436	2,48034	χ	0,77976	0,02339
S_2	8,15776	2,54244	Ψ	0,01488	0,00205
S_3	18,08263	1,2358	$\pm b/a$	-0,05435	0,03720

Figura 6. 21- Elipsometria de emissão para a blenda PIPMA/LAPPS16 com excitação em 400 nm e tabela de dados referentes ao estado de polarização da luz emitida pela blenda.



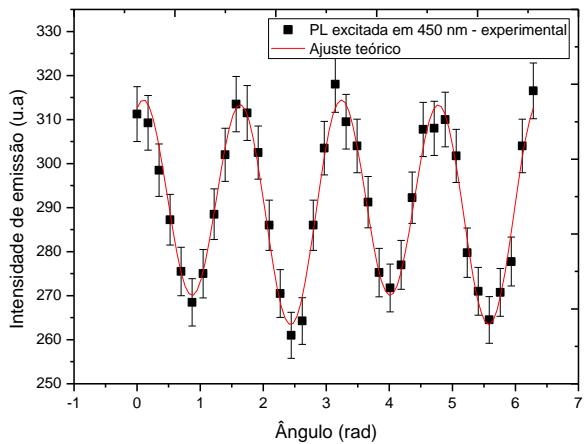
	Erro			Erro	
S_0	534,56331	0,36031	P	0,13876	0,01300
S_1	-68,61144	2,54118	χ	0,75722	0,02271
S_2	-27,3304	2,60442	Ψ	0,00646	0,00237
S_3	6,91182	1,26331	$\pm b/a$	0,18953	0,02006

Figura 6. 22- Elipsometria de emissão para a blenda PIPMA/LAPPS16 com excitação em 430 nm e tabela de dados referentes ao estado de polarização da luz emitida pela blenda.



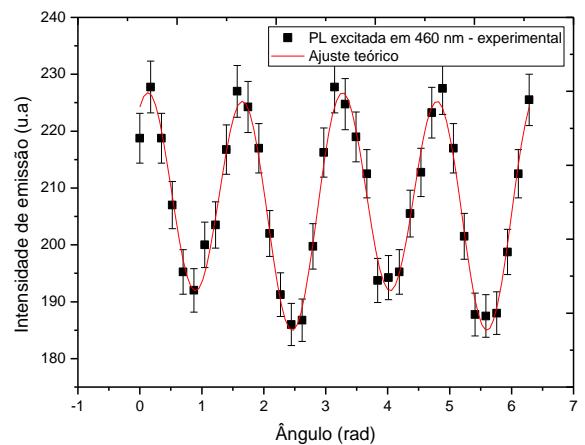
	Erro			Erro	
S_0	518,91439	0,51494	P	0,16116	0,01901
S_1	-77,67044	3,6163	χ	0,72356	0,02737
S_2	-29,90276	3,68972	Ψ	0,00788	0,00345
S_3	8,18136	1,78515	$\pm b/a$	0,18375	0,02583

Figura 6. 23- Elipsometria de emissão para a blenda PIPMA/LAPPS16 com excitação em 440 nm e tabela de dados referentes ao estado de polarização da luz emitida pela blenda.



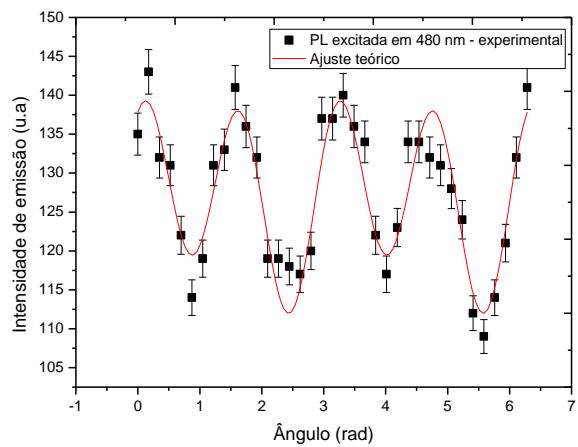
	Erro			Erro	
S_0	535,984	0,40164	P	0,17634	0,01410
S_1	-89,19996	2,83288	χ	0,70083	0,02102
S_2	-30,51186	2,89914	Ψ	0,00630	0,00261
S_3	6,7586	1,39479	$\pm b/a$	0,16479	0,01939

Figura 6. 24- Elipsometria de emissão para a blenda PIPMA/LAPPS16 com excitação em 450 nm e tabela de dados referentes ao estado de polarização da luz emitida pela blenda.



	Erro			Erro	
S_0	380,26304	0,30702	P	0,19819	0,01606
S_1	-68,21568	2,17454	χ	0,67042	0,02175
S_2	-31,2326	2,22922	Ψ	0,00939	0,00282
S_3	7,14807	1,06819	$\pm b/a$	0,21468	0,01497

Figura 6. 25- Elipsometria de emissão para a blenda PIPMA/LAPPS16 com excitação em 460 nm e tabela de dados referentes ao estado de polarização da luz emitida pela blenda.



	Erro			Erro	
S_0	232,73289	0,44419	P	0,19847	0,03740
S_1	-42,97656	3,16564	χ	0,67253	0,04989
S_2	-15,1422	3,25856	Ψ	0,01629	0,00675
S_3	7,58296	1,55708	$\pm b/a$	0,16937	0,04468

Figura 6. 26- Elipsometria de emissão para a blenda PIPMA/LAPPS16 com excitação em 480 nm e tabela de dados referentes ao estado de polarização da luz emitida pela blenda.