

5 Conclusões

Nesse trabalho apresentamos um estudo das propriedades ópticas de filmes ordenados e não ordenados de PPV, obtidos pelas técnicas LB e *casting*, respectivamente, ambos em contribuição com o Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo. Inicialmente, foi realizada uma caracterização geral dos filmes via absorção e emissão e utilizamos a Lei de Malus, através dos vetores e das matrizes de Jones. Estudo embasado no capítulo 2.5. Através dos dados obtidos verificou-se que a luz emitida pelo filme LB não é completamente polarizada linearmente, conseqüentemente não sendo possível utilizar essa lei para o estudo da polarização da luz emitida pelos filmes. Desse modo, o trabalho envolveu medidas de elipsometria, das quais se obteve os parâmetros de Stokes, que nos permitiram extrair informações sobre o estado de polarização da luz emitida pelos filmes de PPV, cujo estudo foi embasado nos capítulos 2.2, 2.3 e 2.4.

Através dos gráficos da figura 4.3.1, verificou-se que a polarização da luz emitida pelo filme LB, está praticamente na mesma direção da posição de mergulho da amostra, isto se deve ao fato das moléculas estarem preferencialmente ao longo da direção da posição de mergulho. Tal como comprovado nos resultados de absorção polarizada e cálculo do parâmetro de ordem molecular no plano do filme. Verificamos, também, que os filmes LB emitem luz com alto grau de polarização (da ordem de 60 a 70%), enquanto os filmes *casting* emitem luz com baixo grau de polarização. Isto se deve ao fato de que os filmes LB são altamente ordenados, enquanto os filmes *casting* são desordenados. Outro dado importante foi à obtenção do fator de assimetria, g , que foi para próximo de zero para os filmes *casting* e para os filmes LB quando utilizamos a placa quarto de onda de 633nm. Quando utilizamos a placa de 543nm, com a direção de mergulho do filme LB paralelo à excitação, este fator aumentou consideravelmente. Este fator de assimetria e a *elipticidade* revelam luz circularmente polarizada emitida pelo filme LB. O que não é possível de ser comprovado nos experimentos de CD para os filmes. Adicionalmente, a polarizabilidade da molécula inicial é perdida nas réplicas vibracionais, ou seja, no acoplamento elétron-fônon. Ao mudarmos a excitação de 458nm para 490nm, mantendo a mesma posição do filme, paralela à excitação, observamos que não houve grandes alterações a respeito da polarização da luz emitida pelo filme LB. Já ao mudarmos a posição do filme, direção do

mergulho perpendicular à excitação, verificou-se que o fator de assimetria, g , vai para próximo de zero. O filme LB apresentou, além do alto grau de polarização, o fator $\pm b/a$ (razão entre o eixo menor e o eixo maior da elipse de polarização) bem menor que 1 e o parâmetro S_1 relativamente, indicando que a polarização da luz emitida pelo filme LB deve ser praticamente linear.

Os métodos de MM com campo de força AMBER mostram que a estrutura do LB deve ser do tipo levemente helicoidal, pois quando se incorpora o DBS ao precursor estes devem causar repulsão histórica entre eles, diferentemente destes polímeros planos que se observa na literatura, pois eles partem diretamente do monômero do PPV, não utilizando nem tiofeno nem o DBS. Essa geometria é a provável razão da emissão circular nos polímeros de PPV. Além disso, verificou-se que o ângulo de torção imprópria do LB, em média, o dobro que o do *casting*, o que deve explicar por que o a emissão circular do LB é bem mais alta que a do *casting*, como se pode observar do fator de assimetria g de do parâmetro de Stokes S_3 , ambos cerca de dez vezes maior para o LB do que para o *casting*. Já o método semi-empírico AM1 permitiu calcular a energia total para os filmes *casting* e LB. Sendo que a energia total do *casting* e é bem próxima à da forma planar do PPV, tendo, então, uma pequena diferença de energia entre essas duas formas. Entretanto, a diferença das energias do LB e da forma planar do PPV, é bem maior (em média, cerca de cinco vezes) que essa diferença entre o PPV plano e o *casting*, mostrando que o *casting* deve perder esta forma estrutural e, conseqüentemente, essa emissão circular bem mais fácil que o LB. Verificou-se também que para o LB, esta diferença de energia é, em média, da ordem de $0,9eV$, mostrando que deve ser por isso que a emissão circular diminui consideravelmente quando se sai de pontos próximos do zero fônon indo para as réplicas vibracionais mais afastadas e quando varia a temperatura de $10K$ para $300K$ essa alteração é pequena, como se pode ver, no caso do filme LB, do fator de assimetria g e o parâmetro S_3 para as duas placas de onda e para as duas temperaturas. Já que a diferença de energia entre as réplicas vibracionais é da ordem de 100 a $200meV$, enquanto uma variação de temperatura da ordem de $300K$, equivale uma energia da ordem de $25meV$. Na verdade, esses são apenas simulações iniciais, que dão um indicativo da razão da emissão circular, para um melhor resultado seriam necessários simulações melhores como o *ab initio* ou DFT para calculo da energia total, e para um comprovação experimental destas simulações seriam necessários técnicas mais sofisticadas como, por exemplo, um raio-X de baixo ângulo baixo. Essas técnicas de simulações, o *ab initio* ou o DFT, bem como a utilização do raio-X de ângulo baixo ficam para um trabalho futuro.

6 Referências

- [1] BORGES, Célio Aécio Medeiros. **Processos Radiativos e Não Radiativos em Polímeros em Polímeros Conjugados Emissores de Luz**. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.
- [2] HIEMENZ, Paul C. **Polymer Chemistry: The Basic Concepts**. New York: Marcel Dekker, Inc., 1984.
- [3] SOUZA, Valdeci Pereira Mariano de. **Estudos das Propriedades Elétricas não Lineares de Polímeros Conjugados**. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2003.
- [4] GREENHAM, N.C.; FRIEND R.H. Semiconductor devices physics of conjugated polymer. **Sol. State Phys.** v. 49, n. 1 (1995).
- [5] BERNIUS, M.T. et al. Progress with light-emitting polymers. **Advanced Materials**, Berlin, v. 12 n. 23, p.1737-1750, dez. 2000.
- [6] CIMROVÁ, V. et al. Polarized light emission from LEDs prepared by the Langmuir-Blodgett technique. **Advanced Materials**, Deerfield Beach, v. 8, n. 2, p.146, fev. 1996.
- [7] GRELL, Martin; BRADLEY, Donald D. C. Polarized Luminescence from Oriented Molecular Materials. **Advanced Materials**, Berlin, v. 11, n. 11, p.895-905, ago. 1999.
- [8] DYREKLEV, Peter et al. Polarized eletroluminescence from an Oriented Substituted Polythiophene in a Light Emitting Diode. **Advanced Materials**, Gothenburg, v. 7, p. 43-45, mar. 1995.
- [9] CAZATI, T.; GUIMARÃES, F.E.G.; FARIA, R.M., Efficient luminescence polarization of conjugated polymer films under low stretching level using transparent and flexible plastic substrate. **Electrets**, 12th International Symposium on Electrets, p. 309-311, 2005. Trabalho apresentado no 12th International Symposium on Electrets, Salvador, 2005.

- [10] CAZATI, Thiago. **Correlação entre a polarização da luz emitida e a morfologia de filmes luminescentes de poli (fenileno vinileno) e derivados**. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais). Área Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.
- [11] NEHER, D. Substituted rigid rod-like polymers-building blocks for photonic devices. **Advanced Materials**, Deerfield Beach, v. 7, n. 8, p. 691-702, ago. 1995.
- [12] SHI, Y.; LIU, J.; YANG, Y. Device performance and polymer morphology in polymer light emitting diodes: The control of thin film morphology and device quantum efficiency. **Journal of Applied Physics**, Melville, v. 87, n. 9, p. 4254-4263, maio 2000.
- [13] Gonçalves D, Irene EA. Fundamentals and applications of spectroscopic ellipsometry. **Química Nova**, São Paulo, v. 25 n. 5, p.1050, set./out. 2002.
- [14] IRENE, E. A. Applications of spectroscopic ellipsometry to microelectronics, **Thin Solid Films**, Lausanne, v. 233, n.1-2 , p. 96-111, out. 1993.
- [15] HEEGER, A. J. Conjugated polymers and related materials : interconnection of chemical and electronic structure. In: SALANECK, W. R.; LUNDSTROM, I.; RANBY, B. (Ed.). **Conjugated Polymers and Related Materials**. Oxford : Oxford University, 1993.
- [16] FRIEND R.; BURROUGHES J.; SHIMODA T. Polymer diodes. **Physics World**, Bristol, v. 12, n 6, p.35-40, jun. 1999.
- [17] FRIEND R.H. et al. Electronic excitations in luminescent conjugated polymers. **Solid State Communications**, Oxford, v. 102, n. 2-3, p.249-258, abr. 1997.
- [18] GREINER, A. Polymer-based LEDs. **Polymers for Advanced Technologies**, Chichester, v. 9, n. 7, p.369, jul. 1998.
- [19] GREENHAM, N.C. et al. Efficient light-emitting diodes based on polymers with high electron affinities. **Nature**, London, v.365, n.6447, p.628-630 out. 1993.

[20] GLOGAUER, Arnaldo. **Síntese e Caracterização Fotofísica de dois Copolímeros Eletroluminescentes: um Completamente Conjugado e outro Multibloco tendo como Unidade Cromofórica o Fluoreno-Vinileno-Fenileno**. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

[21] VALEUR, Bernard. **Molecular Fluorescence**. New York: Wiley-VCH, 2002.

[22] ROTHMAN L.D.; CROUCH S.R.; INGLE J.D. Theoretical and experimental investigation of factors affecting precision in molecular absorption spectrophotometry. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 47, n. 8, p.1226-1233, jul. 1975.

[23] CHUNG H.; LEE J.S.; KU M.S. Feasibility of simultaneous measurement of xylene isomers and other hydrocarbons in p-xylene production processes using near-infrared spectroscopy. **Applied Spectroscopy**, Frederick, v. 52, n. 6, p.885-889, p. jun. 1998.

[24] LEVINE, Ira N. **Molecular Spectroscopy**. New York: John Wiley & Sons, 1975.

[25] MARLETTA, Alexandre. **Propriedades Ópticas de Semicondutores Orgânicos à Base de Polímeros emissores de Luz**. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.

[26] SAKAMOTO, K. et al. Optical alignment control of polyimide molecules containing azobenzene in the backbone structure. **Thin Solid Films**, Lausanne, v. 464-465, p. 416-419, out. 2004.

[27] MONOBE, H. et al. Infrared photoinduced alignment change for triphenylene-based columnar liquid crystals by using free electron laser. **Thin Solid Films**, Lausanne, v. 438-439, p. 418-422, ago. 2003.

[28] KAITO, A.; NAKAYAMA, K.; KANETSUNA H. Infrared Dichroism and Visible-Ultraviolet Dichroism Studies on Roller-Drawn Polypropylene and Polyethylene Sheets. **Journal of Macromolecular Science-Physics**, New York, v. B26, n. 3, 1987.

[29] USAMI, Kiyooki et al. In-plane order of liquid crystal molecules adsorbed on photoaligned polyimide films: Coverage dependence in submonolayer range. **Journal of Applied Physics**, Melville, v. 101, n. 1, jan. 2007.

- [30] SU, W.P.; SCHRIEFFE, J.R.; HEEGER, A.J. Solitons in polyacetylene. **Physical Review Letters**, College Park, v.42, n. 25, p.1698-1701, jun. 1979.
- [31] OBRZUT, Jan; KARASZ, Frank E. Ultraviolet and visible spectroscopy of poly(para-phenylene vinylene). **Journal of Chemical Physics**, Woodbury, v. 87, n. 4, p.2349-2358, ago. 1987.
- [32] CHANG, R. et al. Experimental and theoretical investigations of absorption and emission spectra of the light-emitting polymer MEH-PPV in solution. **Chemical Physics Letters**, Amsterdã, v. 317, n. 1-2, p.142-152, jan. 2000.
- [33] CONGER, B.M.; MASTRANGELO; J.C.; CHEN; S.H. Fluorescence behavior of low molar mass and polymer liquid crystals in ordered solid films. **Macromolecules**, Washington, v.30, n. 14, p.4049-4055, jul.1997.
- [34] LANGEVELD-VOSS, B. M. W. et al. Circular Dichroism and Circular Polarization of Photoluminescence of Highly Ordered Poly{3,4-di[(S)-2-methylbutoxy]thiophene}. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v.118, n. 20, p.4908-4909, maio 1996.
- [35] PIOVESAN, Erick. **Propriedades Ópticas e Morfológicas de Filmes Automontados de PPV+DBS**. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2005.
- [36] LAKOWICZ, Joseph R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1999.
- [37] COLLET, Edward. **Polarized Light: Fundamentals and Applications**. New York: Marcel Dekker, Inc,1993.
- [38] PEREIRA, Eduardo Jorge Nunes. **Transporte Radiativo de Energia de Excitação Electrónica**. Tese (doutorado em Física) – Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa 2000.
- [39] AZZAM, R. M.; BASHARA, N. M. **Ellipsometry and Polarized Light**. Amsterdã: North-Holland Company, 1997.
- [40] PROFESSOR JOHN BOCCIO: HOMEPAGE. **Physics and Astronomy**. Disponível em: http://chaos.swarthmore.edu/courses/phys6_2004/QM/Jones.pdf. Acesso em 17out. 2006.

[41] ZÍLIO, Sérgio Carlos. **Óptica Moderna: Fundamentos e Aplicações**. São Carlos: Instituto de Física de São Carlos, 2004. 330 p. Apostila.

[42] MASSARDIER, V.; GUYOT, A.; TRAN, V. H. Direct conversion of sulfonium precursors into poly(p-phenylene vinylene) by acids. **Polymer**, Lyon, v. 35, n.7, p. 1561, mar. 1994.

[43] UNITED STATES PATENTS. Wessling, R. A.; Zimmerman R. G., 3.401.152 (1968)

[44] HALLIDAY, D. A. et al. Determination of the average molecular weight of poly(p-phenylene vinylene). **Synthetic Metals**, Lausanne, v. 55, n. 2-3, p.902-907, mar. 1993.

[45] BRADLEY, D. D. C. Precursor-route poly (p-phenylene vinylene): polymer characterization and control of electronics properties. **Journal of Physics D-Applied Physics**, Bristol, v. 20, n. 11, p.1389-1410, nov. 1987.

[46] HALLIDAY D.A. et al. A study on the elimination-reaction of sulfonium polyelectrolyte precursor polymers to poly(p-phenylenevinylene). **Journal of the Chemical Society-Chemical Communications**, Cambridge, v.22, p.1685-1687, nov. 1992.

[47] GRANT, G.H., RICHARDS, W.G. **Computational Chemistry**. Oxford: Oxford University Press, 1995.

[48] SANT'ANNA, Carlos Mauricio R. Processos Modernos no desenvolvimento de Fármacos: Modelagem Molecular. Glossário de termos usados no planejamento de fármacos (recomendações da Iupac para 1997). **Química Nova**, São Paulo, vol. 25, n. 3, p. 505-512, maio 2002.

[49] SILVA, Saulo Luís da. **Modelagem Molecular de Derivados Fenilpirazólicos e Flavonóides Inibidores da Xantina Oxidase**. Tese (doutorado em Bioquímica) – Instituto de Biologia, Departamento de Bioquímica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas 2003.

[50] PEARLMAN, David A. et al. AMBER, a package of computer programs for applying molecular mechanics, normal mode analysis, molecular dynamics and free energy calculations to simulate the structural and energetic properties of molecules. **Computer Physics Communications**, Amsterdam, v. 91, n. 1-3, p. 1-41, set. 1995.

[51] Cornell, W. D. et al. A 2nd generation force-field for the simulation of proteins, nucleic-acids, and organic-molecules. **Journal of The American Chemical Society**, Washington, , v. 117, n. 19, p. 5179-5197, maio 1995.

[52] BOURSCHEIDT, Lucas. **Estudo Computacional de Líquidos Iônicos do Tipo Dialquimilidazólio**. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

[53] Allen, M.P.; Tildesley, D.J. **Computer Simulation of Liquids**. Oxford: Oxford University Press Inc., 1997.

[54] JENSEN, Frank. **Introduction to Computational Chemistry**. Chichester: John Wiley & Sons Ltd., 2003.

[55] COMMITTEE FOR THE ADVANCEMENT OF UNIVERSITY TEACHING. **Torsion Angle and other Geometric Descriptors**. Austrália, 1995. Disponível em <<http://neon.chem.swin.edu.au/modules/mod6/tors.html>>. Acesso em: 05 mar. 2007.

[56] DEWAR, Michael J. S. et al. AM1: A New General Purpose Quantum Mechanical Molecular Model. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 107, n. 13, p. 3902-3909, 1985.

[57] NISHIKATA, Y.; KAKIMOTO M.A.; IMAI Y. Preparation and properties of poly(para-phenylenevinylene) langmuir-blodgett film. **Thin Solid Films**, Lausanne, v. 179, n. 1-2, p.191-197, nov. 1989

[58] CUMPSTON B.H; JENSEN KF. Photo-oxidation of electroluminescent polymers. **Trends in polymer science**, Oxford, v. 4, n. 5, p.151-157, maio 1996.

[59] PAPADIMITRAKOPOULOS, F. et al. Thermal and photochemical origin of carbonyl group defects in poly-(p-phenylenevinylene). **Molecular crystals and liquid crystals science and technology section a-molecular crystals and liquid crystals**, Berks, Inglaterra, v. 256, p. 663-669, 1994.

[60] PETTY, Michael C. **Langmuir-Blodgett films – an introduction**. Nova Iorque: Cambridge University Press, 1996.

[61] HANN, R. A. Molecules for langmuir-blodgett-film formation. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series A-Mathematical Physical and Engineering Sciences**, Londres, v. 330, n. 1610, p.141-142, fev. 1990.

[62] OLIVEIRA JR., O.N. Langmuir-Blodgett films – properties and possible applications. **Brazilian Journal of Physics**, São Paulo, v. 22, p.6, 1990.

[63] ROTHBERG, L.J. et al. Photophysics of phenylenevinylene polymers. **Synthetic metals**, Lausanne, v. 80, n. 1, p. 41-58, jun. 1996.

[64] OLIVEIRA JR.; Oswaldo de Novais; TAYLOR, David Martin. O largo potencial de filmes ultrafinos, **Ciência Hoje**, Rio de Janeiro, v. 12, n. 67, p.18-21, out. 1990.

[65] MARLETTA, A. et al. Highly Oriented Langmuir-Blodgett Films of Poly(p-phenylenevinylene) Using a Long Chain Sulfonic Counterion. **Macromolecules**, Washington, v. 33, n. 16, p. 5886-5890, ago. 2000.

[66] Piovesan, Erick et al. Influência da Espessura nas Propriedades de Absorção e Emissão e da Morfologia de Filmes Automontados de Poli(P-Fenileno Vinileno). **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 5, p. 916-921, set./out. 2006

[67] MARLETTA, A. et al. Rapid conversion of poly(p-phenylenevinylene) films at low temperatures. **Advanced Materials**, Berlim, v. 12, n. 1, p.69, jan. 2000.

[68] CORNIL, J. et al. Photoluminescence spectra of oligo-paraphenylenevinylenes: a joint theoretical and experimental characterization. **Chemical Physics Letters**, Amsterdam, v. 278, n. 1-3, p. 139-145, out. 1997.

[69] XU, Y. et al. On the origin of main chain orientation of rigid-rod macromolecules during the langmuir-blodgett process. **Thin Solid Films**, Lausanne, v. 210, n. 1-2, p. 6-8, abr. 1992.

[70] PEETERS, Emiel et a. Circularly Polarized Electroluminescence from a Polymer Light-Emitting Diode. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 119, n. 41, p. 9909-9910, out. 1997.

7 Apêndices

A. Dedução da Lei de Beer-Lambert

A derivação da lei de Berr-Lambert em uma escala molecular é mais interessante que a derivação clássica (indicando que a fração da luz absorvida é proporcional ao número de moléculas absorventes) [21]. Cada molécula tem associada uma área de captura do fóton, chamada de seção transversal de absorção σ , que depende do comprimento de onda. Considere uma camada fina de largura $d\ell$, contendo dN moléculas. Seja S a área de seção transversal do feixe incidente, logo o volume compreendido por esta área S e uma espessura $d\ell$ é $S d\ell$, se esta solução tiver uma concentração c , então o número de moles compreendido neste volume é $c S d\ell$, e o número dN de moléculas será dado por:

$$dN = N_a c S d\ell \quad (\text{A.1})$$

onde N_a é o número de Avogadro. A seção transversal de absorção total é a soma de todas as seções transversais moleculares, isto é, σdN . A probabilidade do fóton a ser capturado é então $\sigma dN/S$ e é simplesmente igual a simplesmente a fração da luz absorvida ($-dI/I$) por esta camada fina:

$$-\frac{dI}{I} = \frac{\sigma dN}{S} \quad (\text{A.2})$$

Substituindo (A.1) em (A.2) obtém-se:

$$-\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = \int_{\ell} \frac{\sigma N_a S c d\ell}{S} \quad (\text{A.3})$$

resolvendo a integração acima obtém-se:

$$\ln\left(\frac{I}{I_o}\right) = N_a \sigma c \ell \quad (\text{A.4})$$

ou ainda:

$$\log\left(\frac{I}{I_o}\right) = \frac{1}{2,303} N_a \sigma c \ell \quad (\text{A.5})$$

onde ℓ é a largura da equação. Esta equação é formalmente idêntica à equação (2.1.2) com

$$\varepsilon = \frac{N_a \sigma}{2,303} \quad (\text{A.6})$$

O uso prático da lei de Beer-Lambert merece atenção. Em geral, a amostra é uma cubeta que contém uma solução, ou um filme em um substrato. A absorbância deve ser característica apenas da espécie absorvente. Conseqüentemente, é importante para notar que I_o na lei de Beer-Lambert é a intensidade do feixe que incorpora na solução, mas não do feixe incidente I_i na cubeta ou no substrato, e I é a intensidade do feixe que deixa a solução, mas não do feixe que está saindo da cubeta ou do substrato. De fato, existe algumas reflexões nas paredes da cubeta e estas paredes podem também absorver a luz ligeiramente. Além disso, o solvente é suposto para não ter nenhuma contribuição, mas também pode ser parcialmente responsável por uma diminuição na intensidade, por causa do espalhamento e de uma possível absorção.

B. Lei de Malus Generalizada

A equação (2.5.46) é válida, como já foi dito anteriormente, apenas para um polaróide ideal. Para um polaróide não ideal, será utilizado a equação (2.5.38), considerando a mesma onda incidente da equação (2.5.41), então o vetor de Jones para o feixe emergente do polaróide não ideal será dado por:

$$|\vec{E}'\rangle = \begin{pmatrix} p_x \cos^2 \theta + p_y \sin^2 \theta & (p_x - p_y) \sin \theta \cos \theta \\ (p_x - p_y) \sin \theta \cos \theta & p_x \sin^2 \theta + p_y \cos^2 \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_x (p_x \cos^2 \theta + p_y \sin^2 \theta) \\ E_x (p_x - p_y) \sin \theta \cos \theta \end{pmatrix} \quad (\text{B.1})$$

E a intensidade do feixe emergente nesse caso será:

$$I' = \langle \vec{E}' | \vec{E}' \rangle = \begin{pmatrix} E_x^* (p_x \cos^2 \theta + p_y \sin^2 \theta) & E_x^* (p_x - p_y) \sin \theta \cos \theta \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E_x (p_x \cos^2 \theta + p_y \sin^2 \theta) \\ E_x (p_x - p_y) \sin \theta \cos \theta \end{pmatrix}$$

Resolvendo esta multiplicação matricial, chega-se a:

$$I' = \langle \vec{E}' | \vec{E}' \rangle = E_x^* E_x [p_x^2 \cos^2 \theta + p_y^2 \sin^2 \theta] = \langle \vec{E} | \vec{E} \rangle [p_x^2 \cos^2 \theta + p_y^2 \sin^2 \theta] \quad (\text{B.2})$$

ou ainda

$$I' = I [p_x^2 \cos^2 \theta + p_y^2 \sin^2 \theta] \quad (\text{B.3})$$

onde $I = \langle \vec{E} | \vec{E} \rangle = E_x^* E_x$ é a intensidade do feixe incidente. É interessante notar que se um polarizador for ideal, por exemplo, $p_x = 1$ e $p_y = 0$, a equação (B.3) fica exatamente igual à equação (2.5.46). Considere agora um polarizador não ideal e uma onda incidente mais geral do tipo da equação (2.5.40), então o vetor de Jones para o feixe emergente do polarizador será dado por:

$$|\vec{E}'\rangle = \begin{pmatrix} p_x \cos^2 \theta + p_y \sin^2 \theta & (p_x - p_y) \sin \theta \cos \theta \\ (p_x - p_y) \sin \theta \cos \theta & p_x \sin^2 \theta + p_y \cos^2 \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix}$$

$$|\vec{E}'\rangle = \begin{pmatrix} E_x (p_x \cos^2 \theta + p_y \sin^2 \theta) + E_y (p_x - p_y) \sin \theta \cos \theta \\ E_x (p_x - p_y) \sin \theta \cos \theta + E_y (p_x \cos^2 \theta + p_y \sin^2 \theta) \end{pmatrix} \quad (\text{B.4})$$

e a intensidade do feixe emergente será dada por:

$$I' = \langle \vec{E}' | \vec{E}' \rangle$$

onde:

$$\langle \vec{E}' | = \begin{pmatrix} E_x^* (p_x \cos^2 \theta + p_y \sin^2 \theta) + E_y^* (p_x - p_y) \sin \theta \cos \theta & E_x^* (p_x - p_y) \sin \theta \cos \theta + E_y^* (p_x \cos^2 \theta + p_y \sin^2 \theta) \end{pmatrix}$$

e

$$|\vec{E}'\rangle = \begin{pmatrix} E_x(p_x \cos^2 \theta + p_y \sin^2 \theta) + E_y(p_x - p_y) \sin \theta \cos \theta \\ E_x(p_x - p_y) \sin \theta \cos \theta + E_y(p_x \cos^2 \theta + p_y \sin^2 \theta) \end{pmatrix}$$

Então realizando a multiplicação matricial dessas duas matrizes e lembrando que $\langle E_x | E_y \rangle = E_x^* E_y = 0$ e $\langle E_y | E_x \rangle = E_y^* E_x = 0$ obtém-se:

$$I' = \langle E_x | E_x \rangle (p_x^2 \cos^2 \theta + p_y^2 \sin^2 \theta) + \langle E_y | E_y \rangle (p_x^2 \sin^2 \theta + p_y^2 \cos^2 \theta) \quad (\text{B.5})$$

ou

$$I' = I_x (p_x^2 \cos^2 \theta + p_y^2 \sin^2 \theta) + I_y (p_x^2 \sin^2 \theta + p_y^2 \cos^2 \theta) \quad (\text{B.6})$$

onde $I_x = \langle E_x | E_x \rangle$ e $I_y = \langle E_y | E_y \rangle$. Nesse caso se $E_y = 0$ a equação (B.6) se reduz à equação (B.3) e, além disso, se considerar um polaróide ideal com $p_x = 1$ e $p_y = 0$ ela se reduz à equação (2.5.46), como era de se esperar. Ainda neste caso, a equação (B.6) é para uma luz completamente polarizada, então para uma luz parcialmente polarizada podemos somar um termo I_o à equação (B.6) e devemos considerar também que essa luz pode formar um ângulo δ com o referencial do laboratório, logo a equação (B.6) pode ser reescrita de uma forma mais geral:

$$I' = I_x [p_x^2 \cos^2 \theta + p_y^2 \sin^2 \theta] + I_y [p_x^2 \sin^2 \theta + p_y^2 \cos^2 \theta] + I_o \quad (\text{B.7})$$

O problema dessa equação o grande número de parâmetros (I_x, I_y, I_o, p_x e p_y) para se determinar, possibilitando que vários parâmetros se ajustem a essa curva, mesmo quando se impõe algumas restrições a alguns parâmetros como o valor dos coeficientes de atenuação serem entre zero e 1 ($0 \leq p_x \leq 1$ e $0 \leq p_y \leq 1$). Poderia diminuir o número de parâmetros a se determinar da equação (B.7) se determinasse os valores dos coeficientes de atenuação p_x e p_y , mas para isso seria necessário um bom polaróide como o de calcita, e com as especificações do fabricante. Por este motivo, foi optado por uma expressão mais simples que é a equação (2.5.47)

C. Gráficos

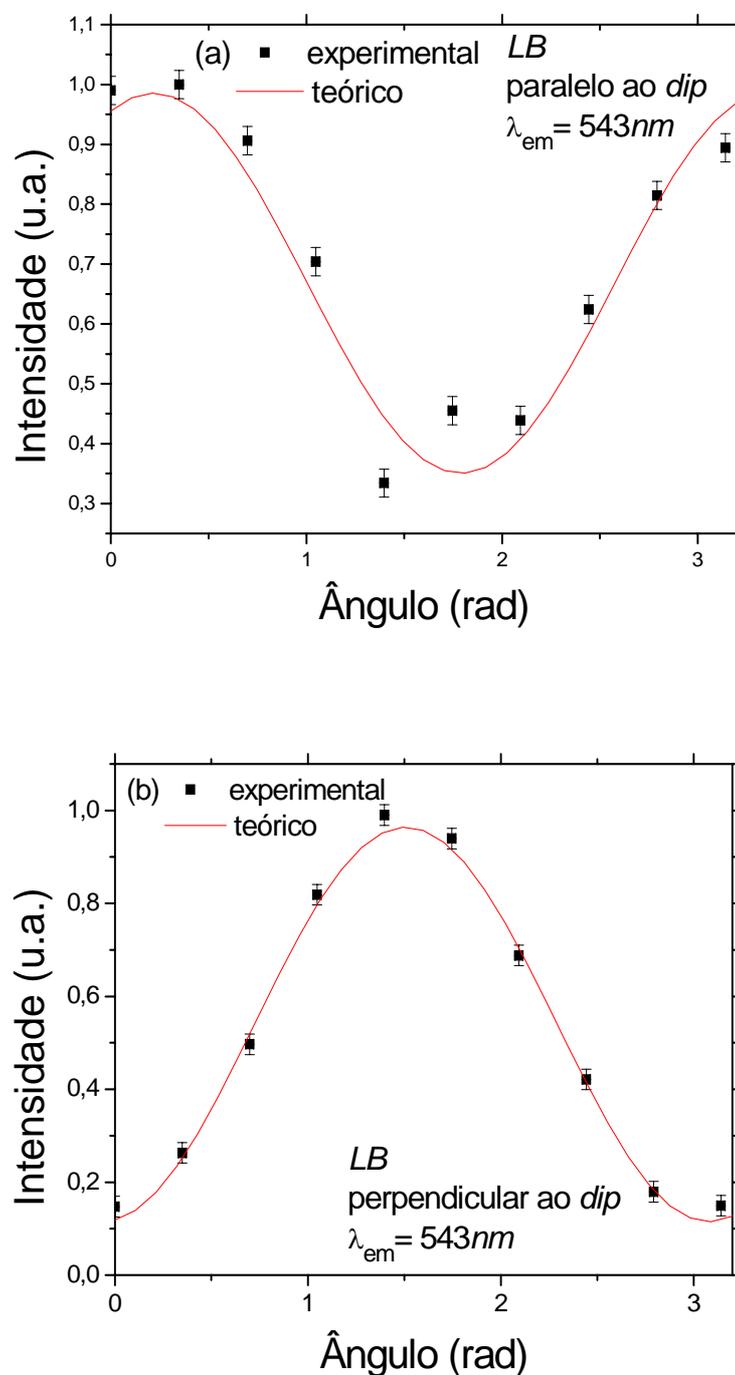


Figura C.1. Verificação da lei de Malus. Intensidade normalizada da luz emitida pelo LB, com o polarizador rodando; (a) excitação paralela à direção de mergulho do LB; (b) excitação perpendicular à direção de mergulho do LB. A linha cheia (vermelha) representa a curva ajustada pela equação (2.5.47).

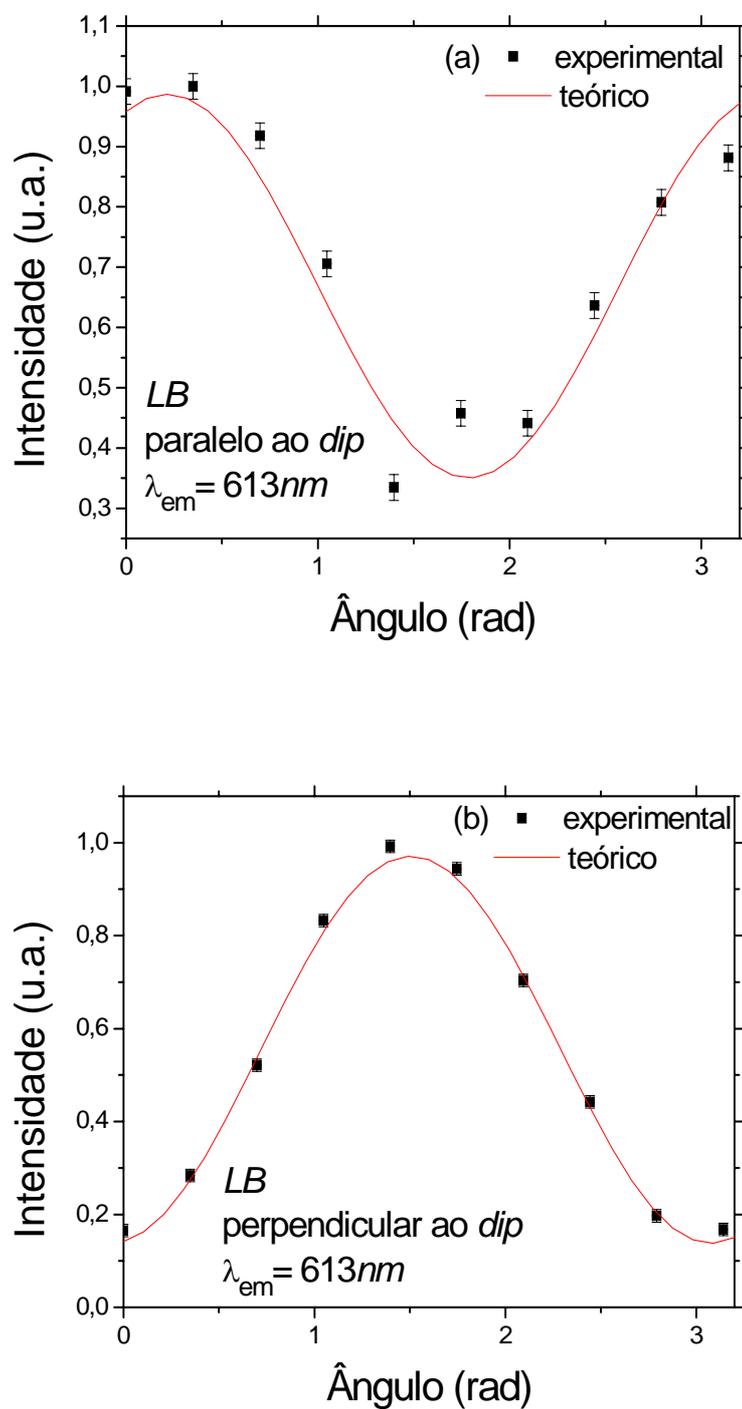


Figura C.2. Verificação da lei de Malus. Intensidade normalizada da luz emitida pelo LB, com o polarizador rodando; (a) excitação paralela à direção de mergulho do LB; (b) excitação perpendicular à direção de mergulho do LB. A linha cheia (vermelha) representa a curva ajustada pela equação (2.5.47).

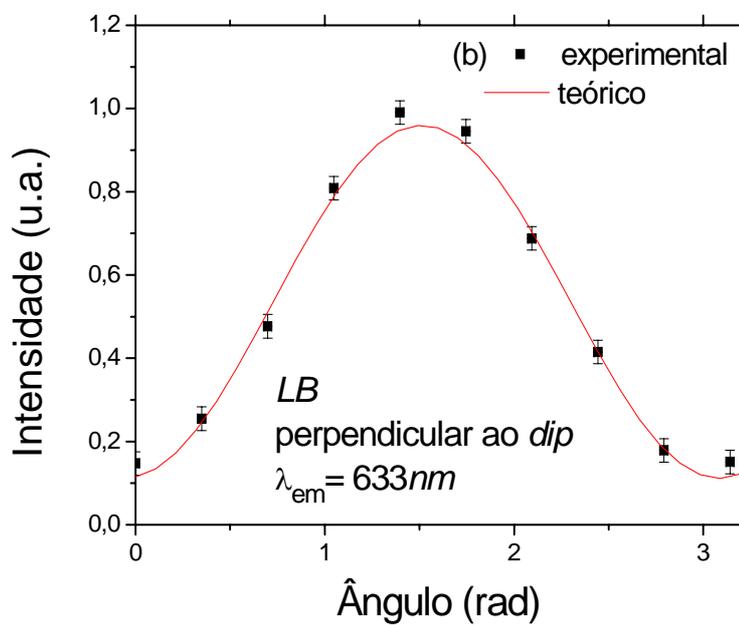
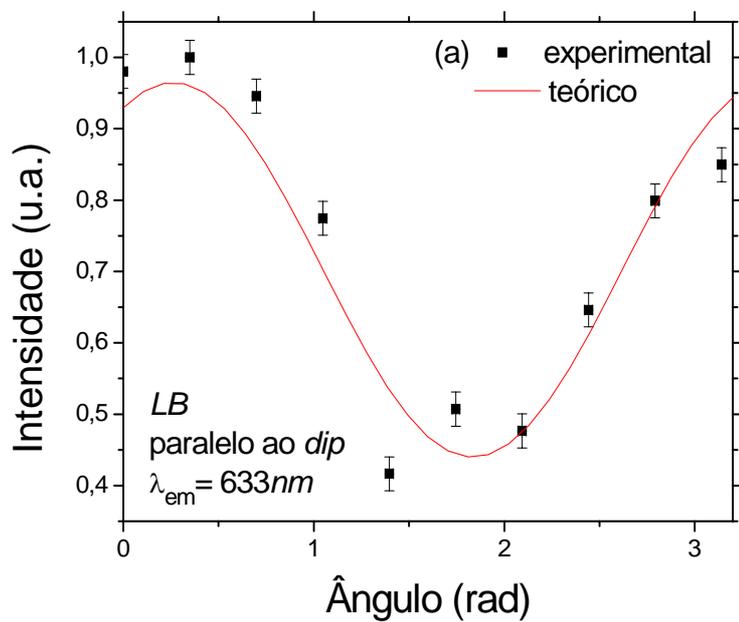


Figura C.3. Verificação da lei de Malus. Intensidade normalizada da luz emitida pelo LB, com o polarizador rodando; (a) excitação paralela à direção de mergulho do LB; (b) excitação perpendicular à direção de mergulho do LB. A linha cheia (vermelha) representa a curva ajustada pela equação (2.5.47).

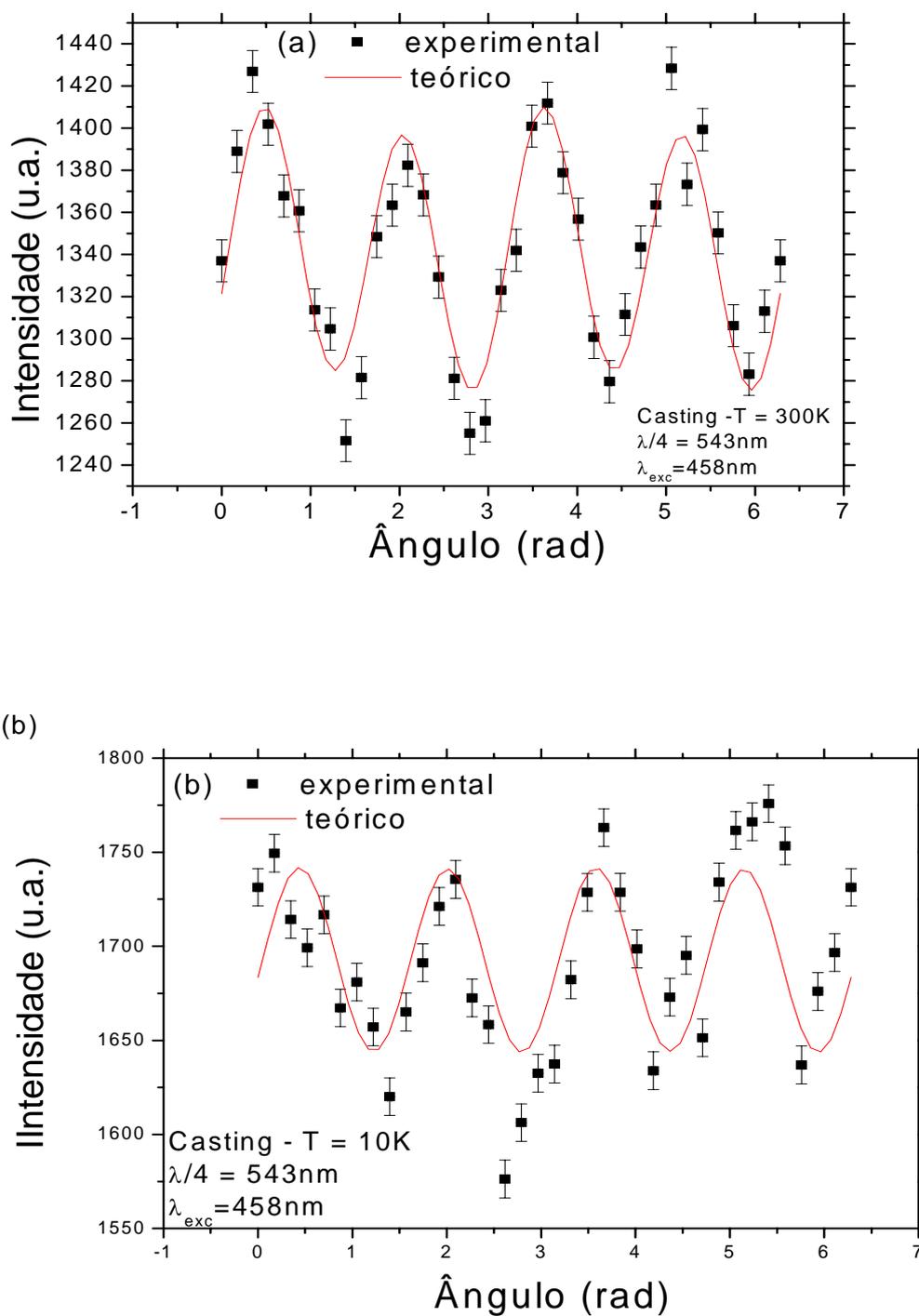


Figura C.4. Medidas de elipsometria para o *casting-PPV*, com excitação de 458nm, à (a) 300K e (b) 10K, feitas com uma placa de onda de 543nm. A linha cheia representa a curva ajustada dada pela equação (2.4.7).

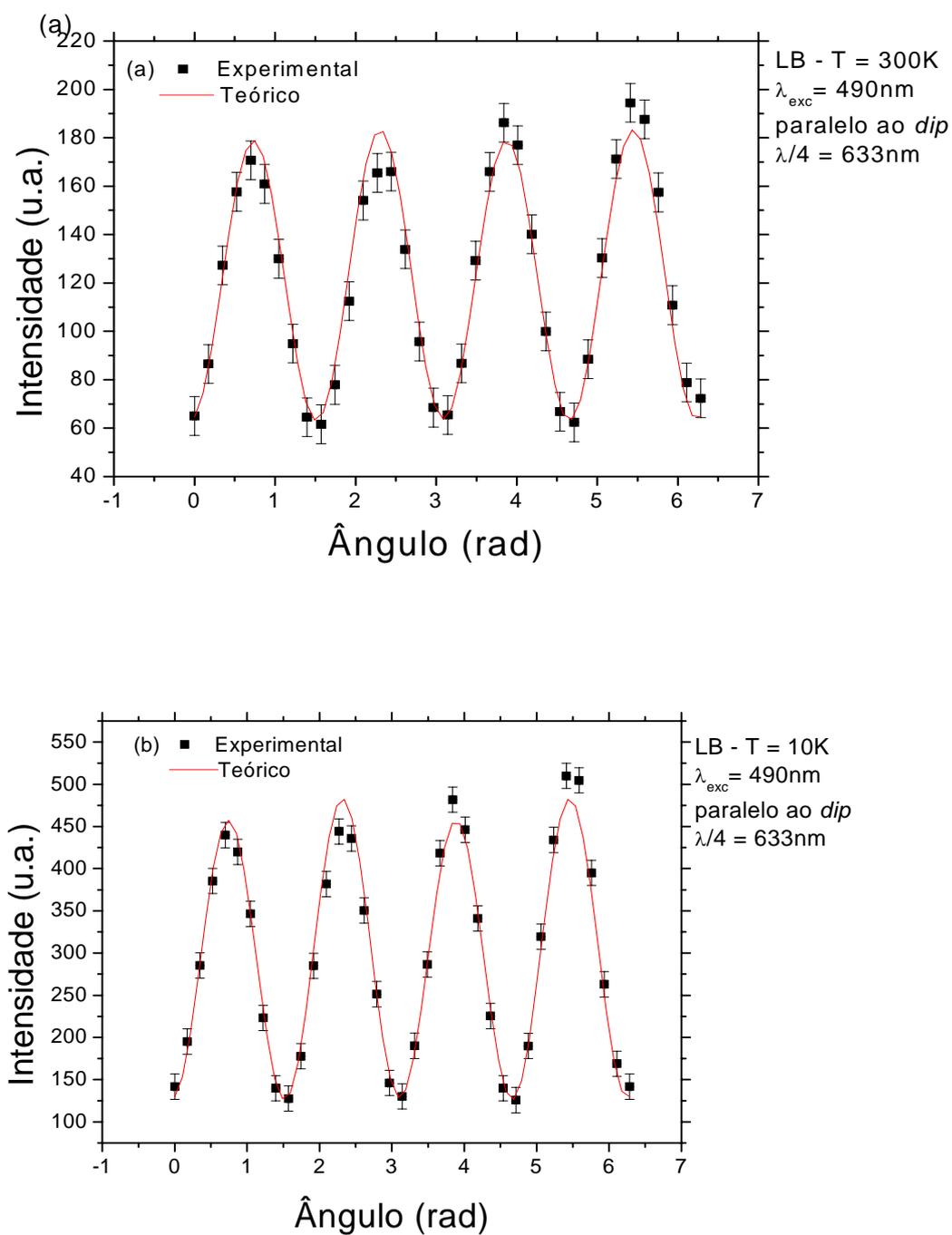


Figura C.5. Medidas de elipsometria para o LB-PPV, com excitação de 490nm e *dip* na direção vertical, à (a) 300K e (b) 10K, feitas com uma placa de onda de 633nm. A linha cheia representa a curva ajustada dada pela equação (2.4.7).

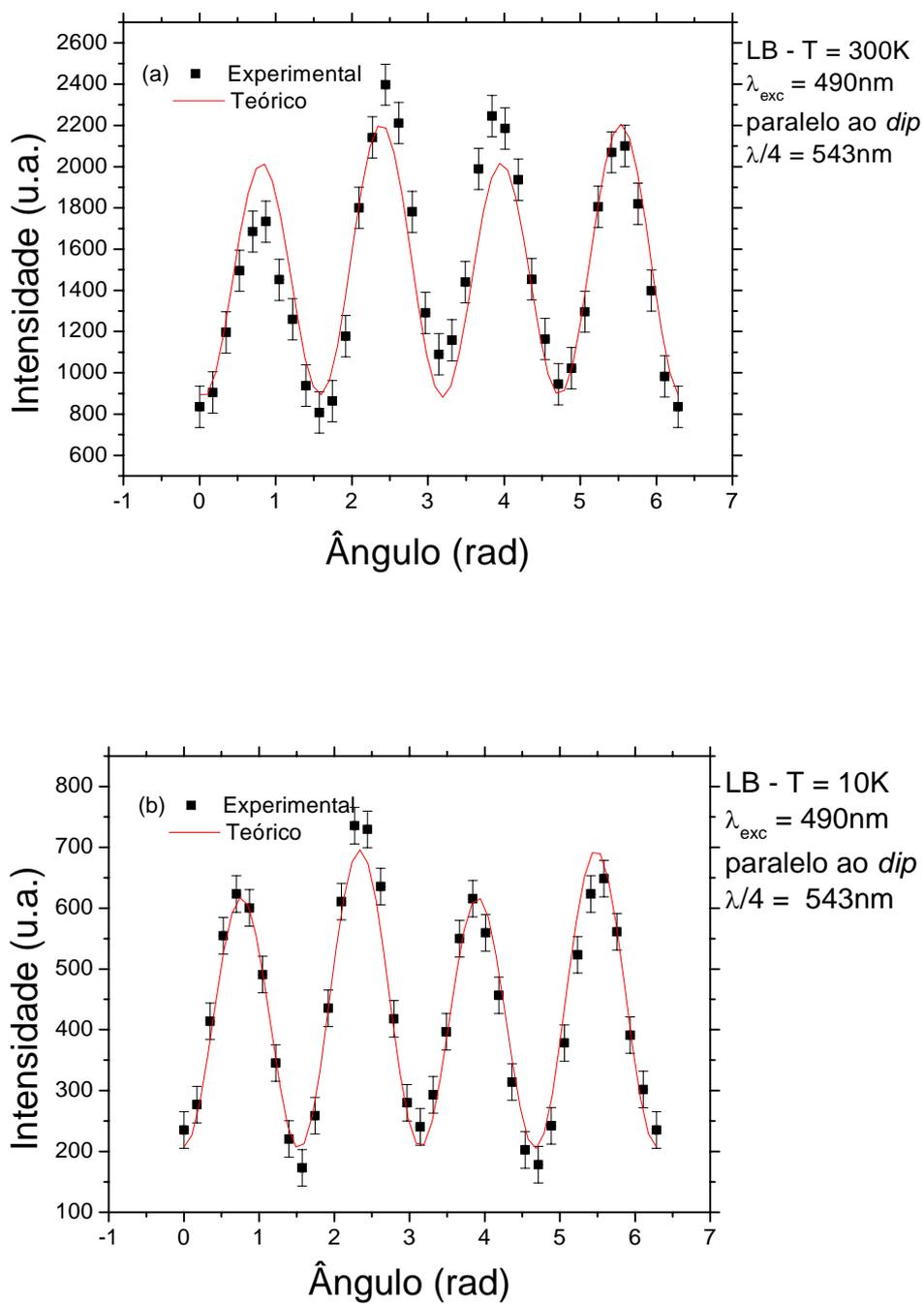


Figura C.6. Medidas de elipsometria para o LB-PPV, com excitação de 490nm e *dip* na direção vertical, à (a) 300K e (b) 10K, feitas com uma placa de onda de 543nm. A linha cheia representa a curva ajustada dada pela equação (2.4.7).

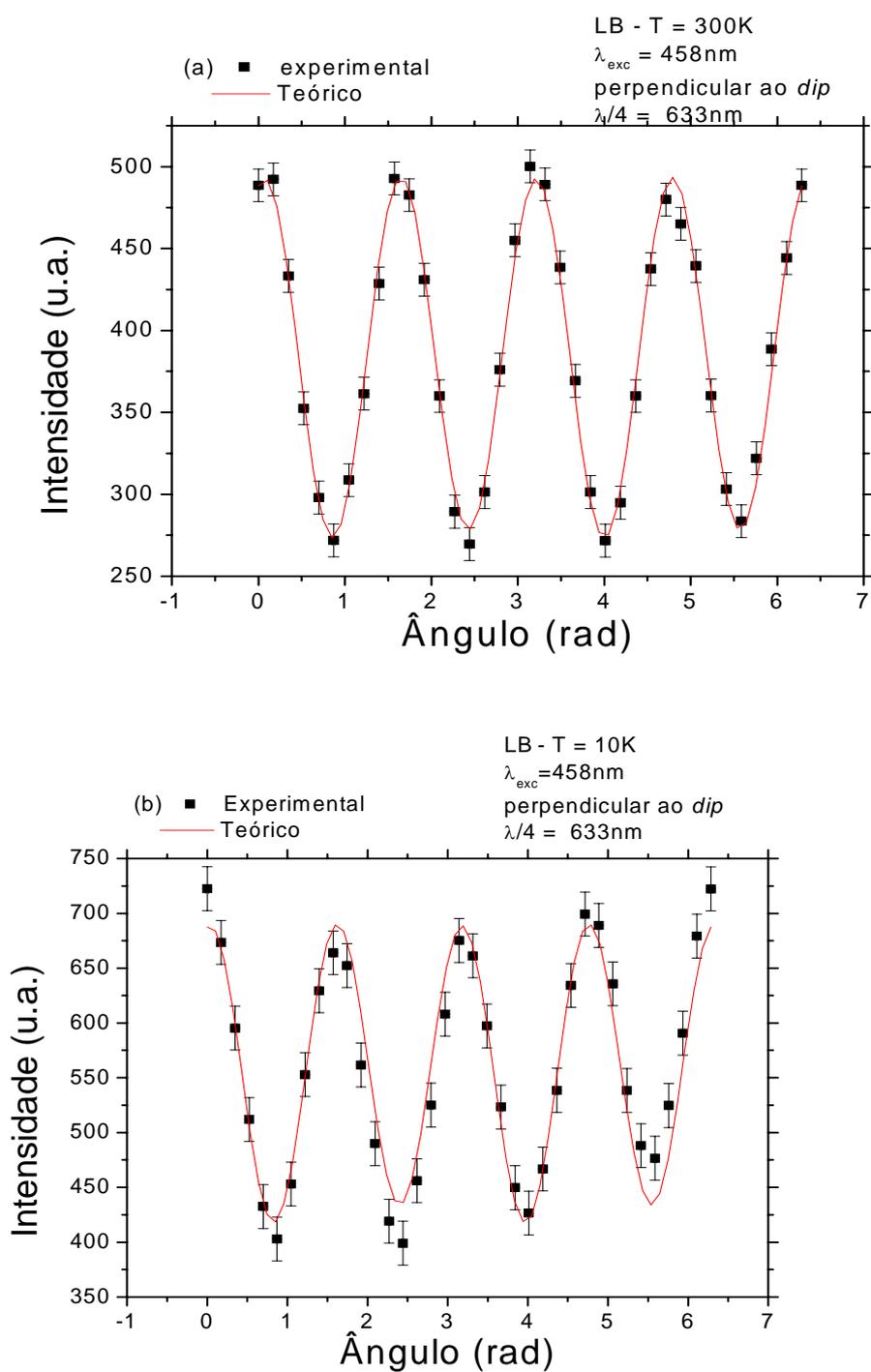


Figura C.7. Medidas de elipsometria para o LB-PPV, com excitação de 458nm e *dip* na direção horizontal, à (a) 300K e (b) 10K, feitas com uma placa de onda de 633nm. A linha cheia representa a curva ajustada dada pela equação (2.4.7).

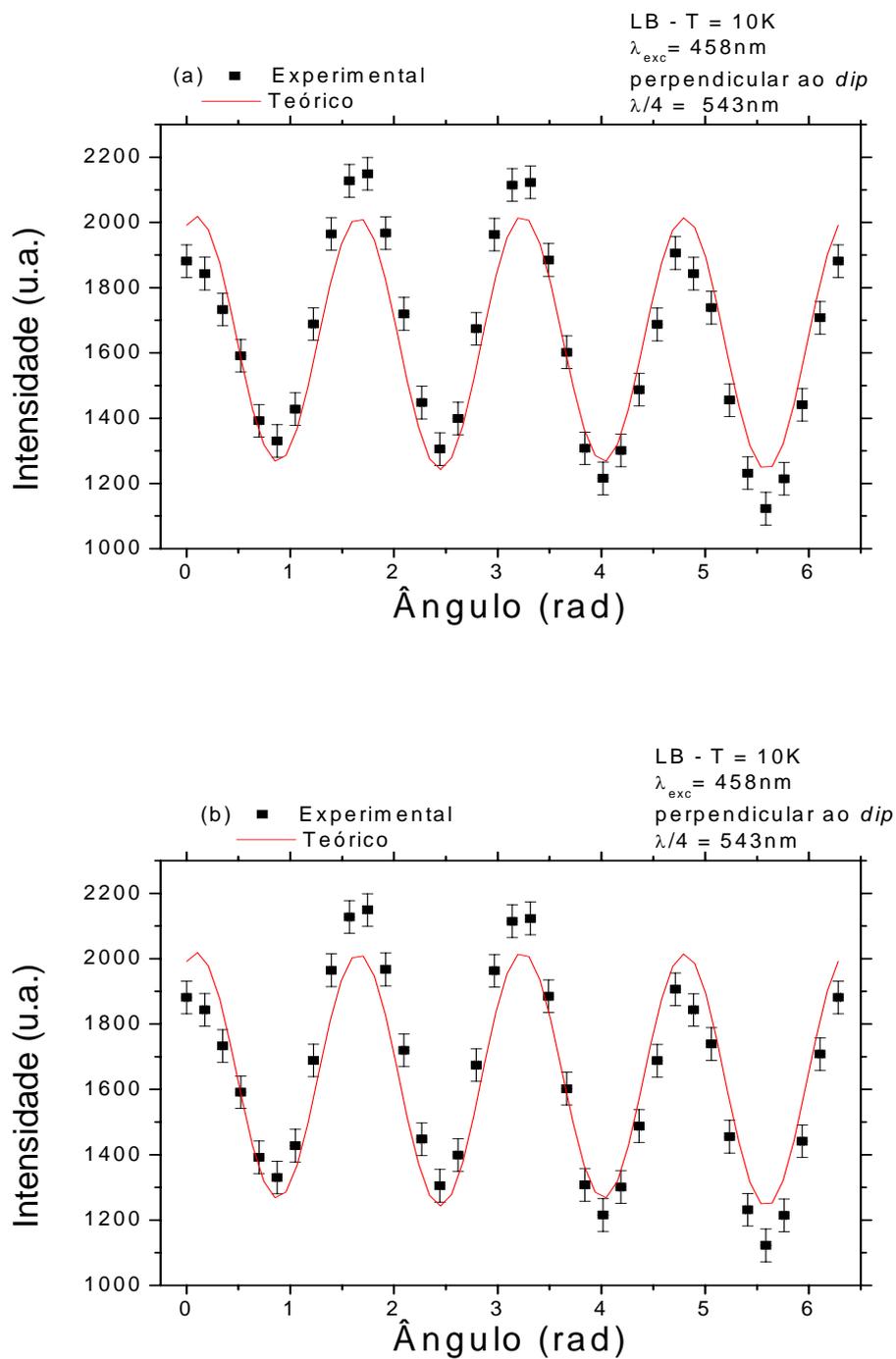


Figura C.8. Medidas de elipsometria para o LB-PPV, com excitação de 458nm e *dip* na direção horizontal, à (a) 300K e (b) 10K, feitas com uma placa de onda de 543 nm. A linha cheia representa a curva ajustada dada pela equação (2.4.7).

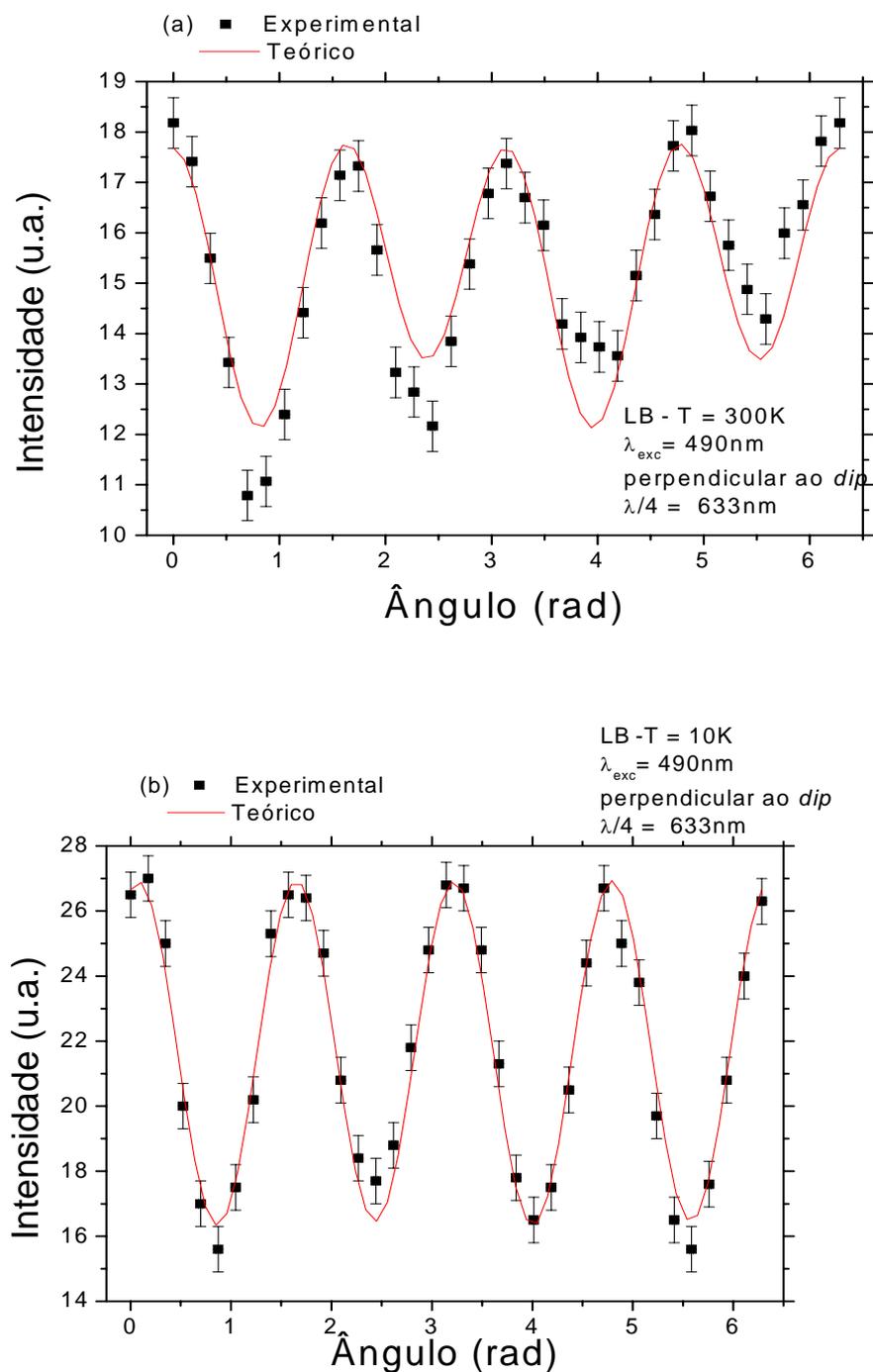


Figura C.9. Medidas de elipsometria para o LB-PPV, com excitação de 490nm e *dip* na direção horizontal, à (a) 300K e (b) 10K , feitas com uma placa de onda de 633nm . A linha cheia representa a curva ajustada dada pela equação (2.4.7).

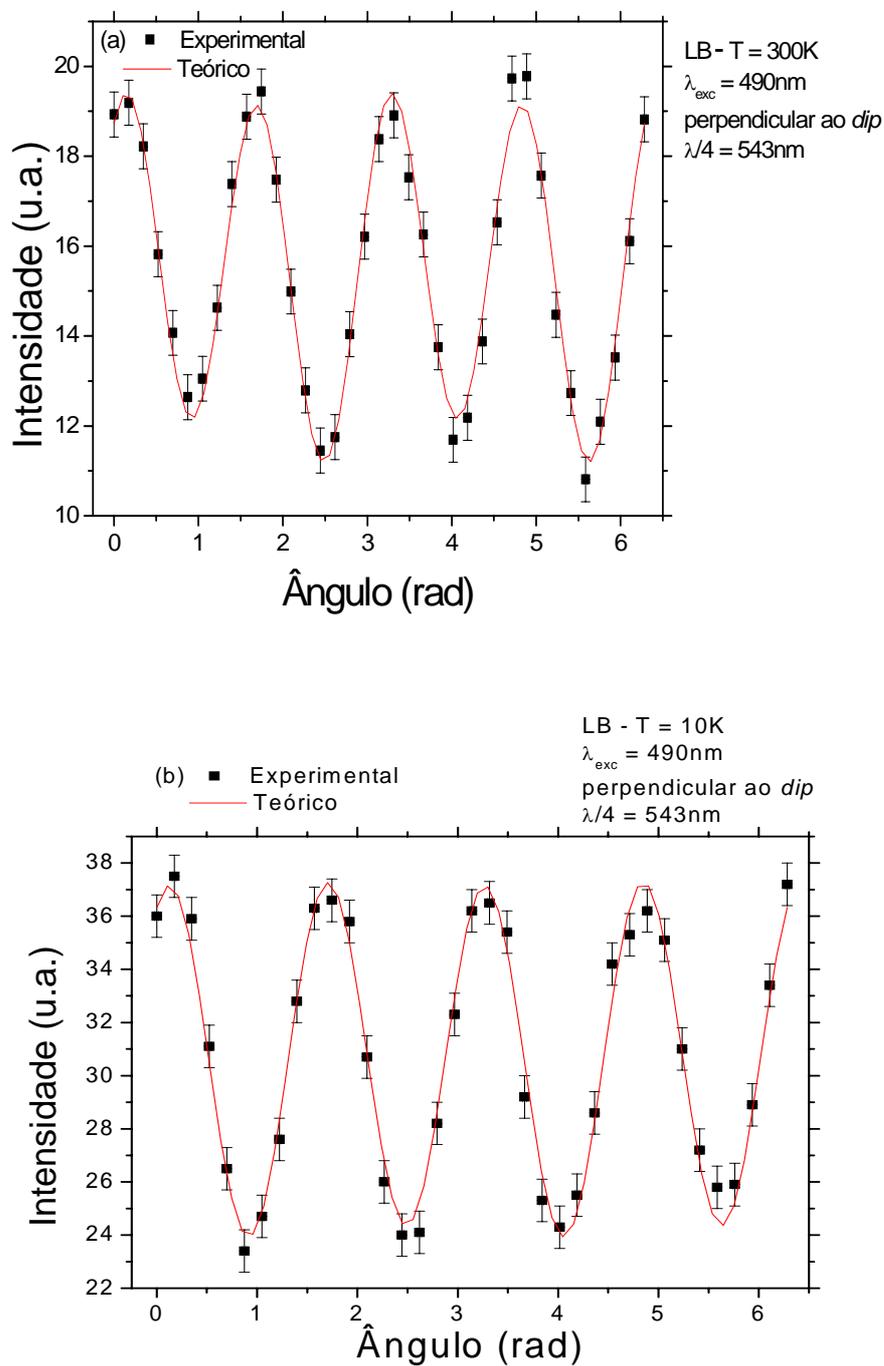


Figura C.10. Medidas de elipsometria para o LB-PPV, com excitação de 490nm e *dip* na direção horizontal, à (a) 300K e (b) 10K, feitas com uma placa de onda de 543nm. A linha cheia representa a curva ajustada dada pela equação (2.4.7).

D. Figuras das Simulações do LB-PPV com Mecânica Molecular

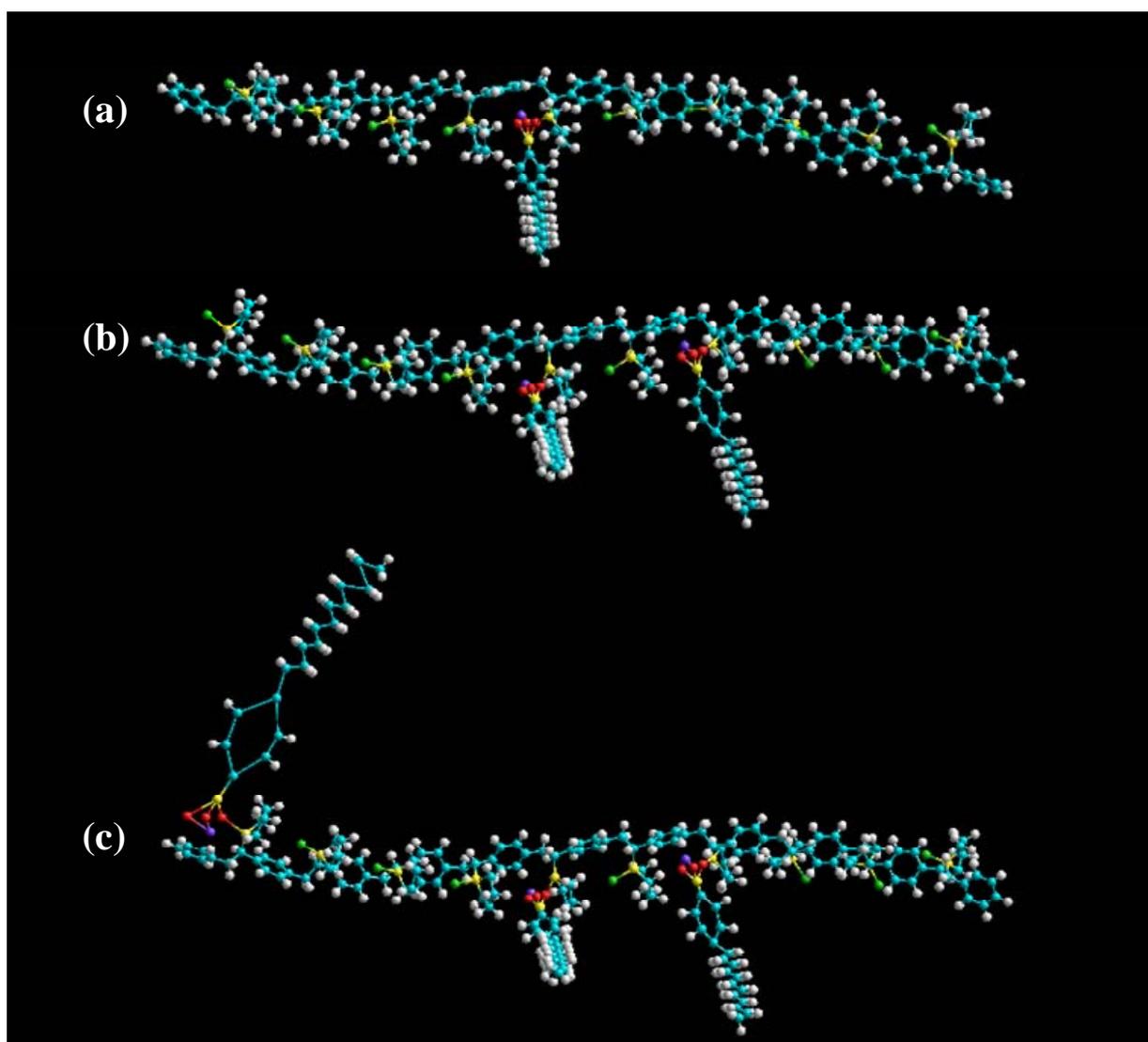


Figura D.1 Polímeros de PTHT com a geometria otimizada antes das substituições dos contra-íons de cloro por DBS, sendo que os contra-íons de cloro foram substituídos por (a) um, (b) dois e (c) três DBS; onde o azul representa o carbono, o amarelo o enxofre, o verde o cloro, o vermelho oxigênio e o roxo o sódio.

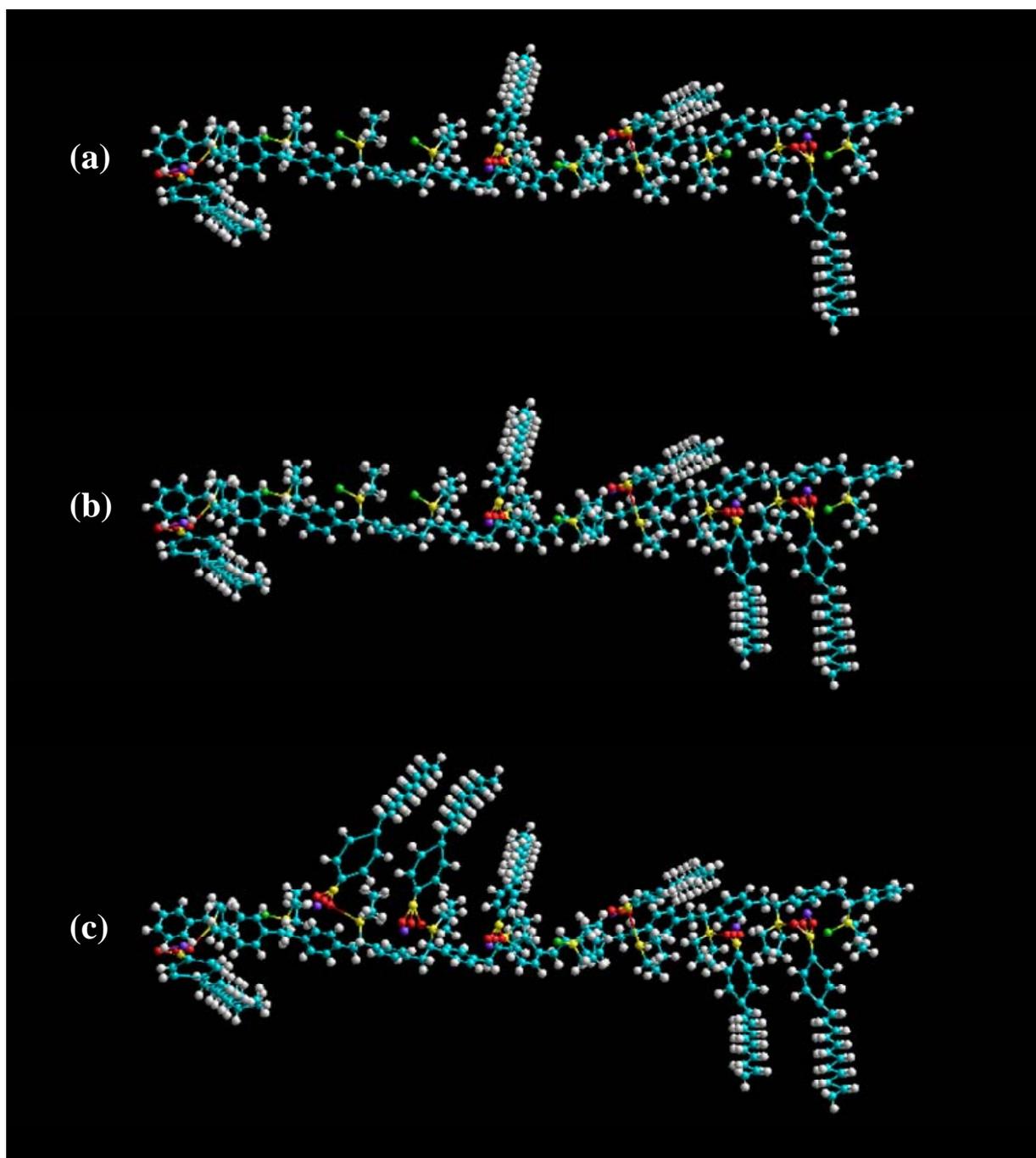


Figura D.2 Polímeros de PTHT com a geometria otimizada antes das substituições dos contra-íons de cloro por DBS, sendo que os contra-íons de cloro foram substituídos por (a) quatro, (b) cinco e (c) sete DBS.

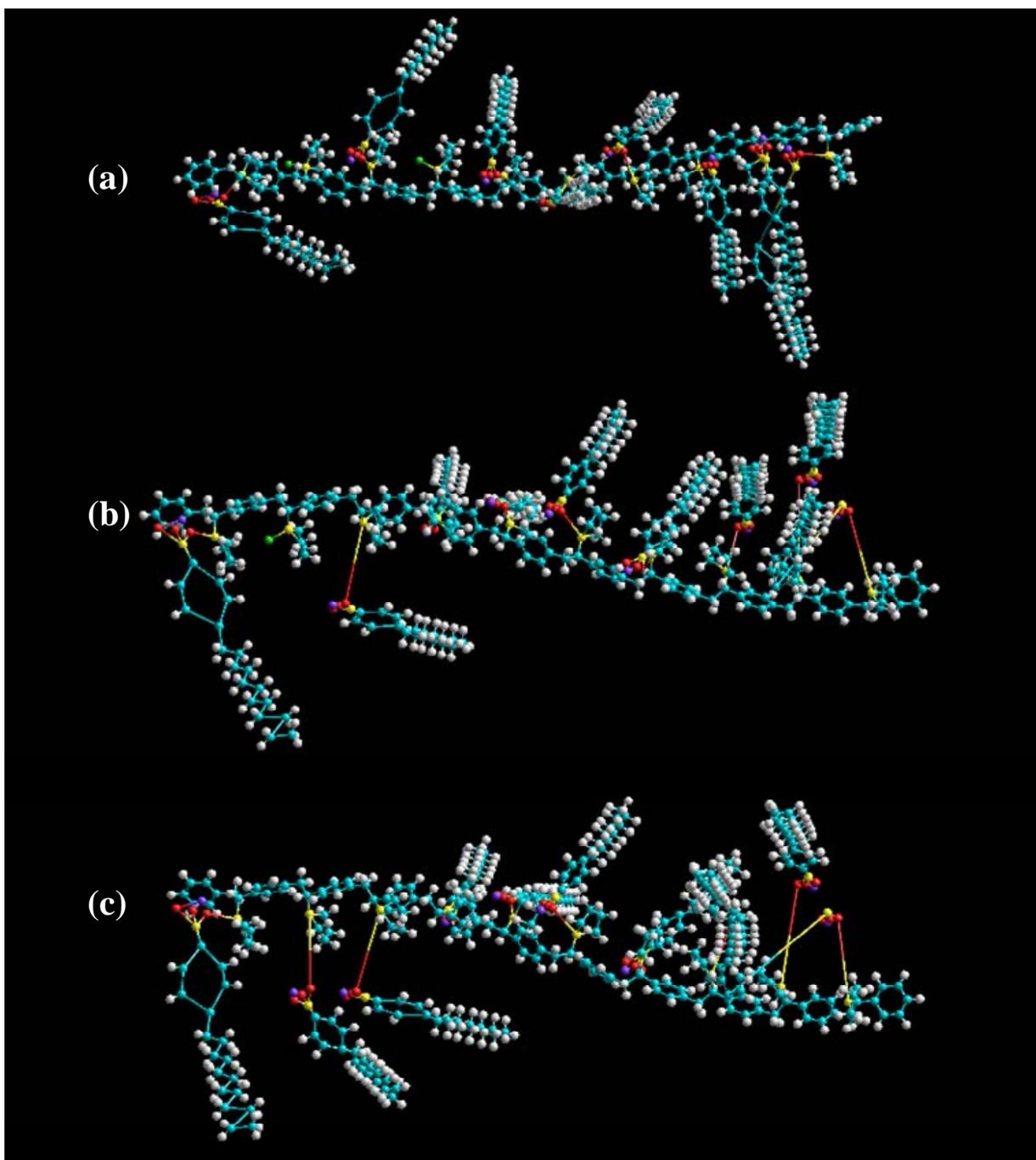


Figura D.3 Polímeros de PTHT com a geometria otimizada antes das substituições dos contra-íons de cloro por DBS, sendo que os contra-íons de cloro foram substituídos por (a) oito, (b) nove e (c) dez DBS.

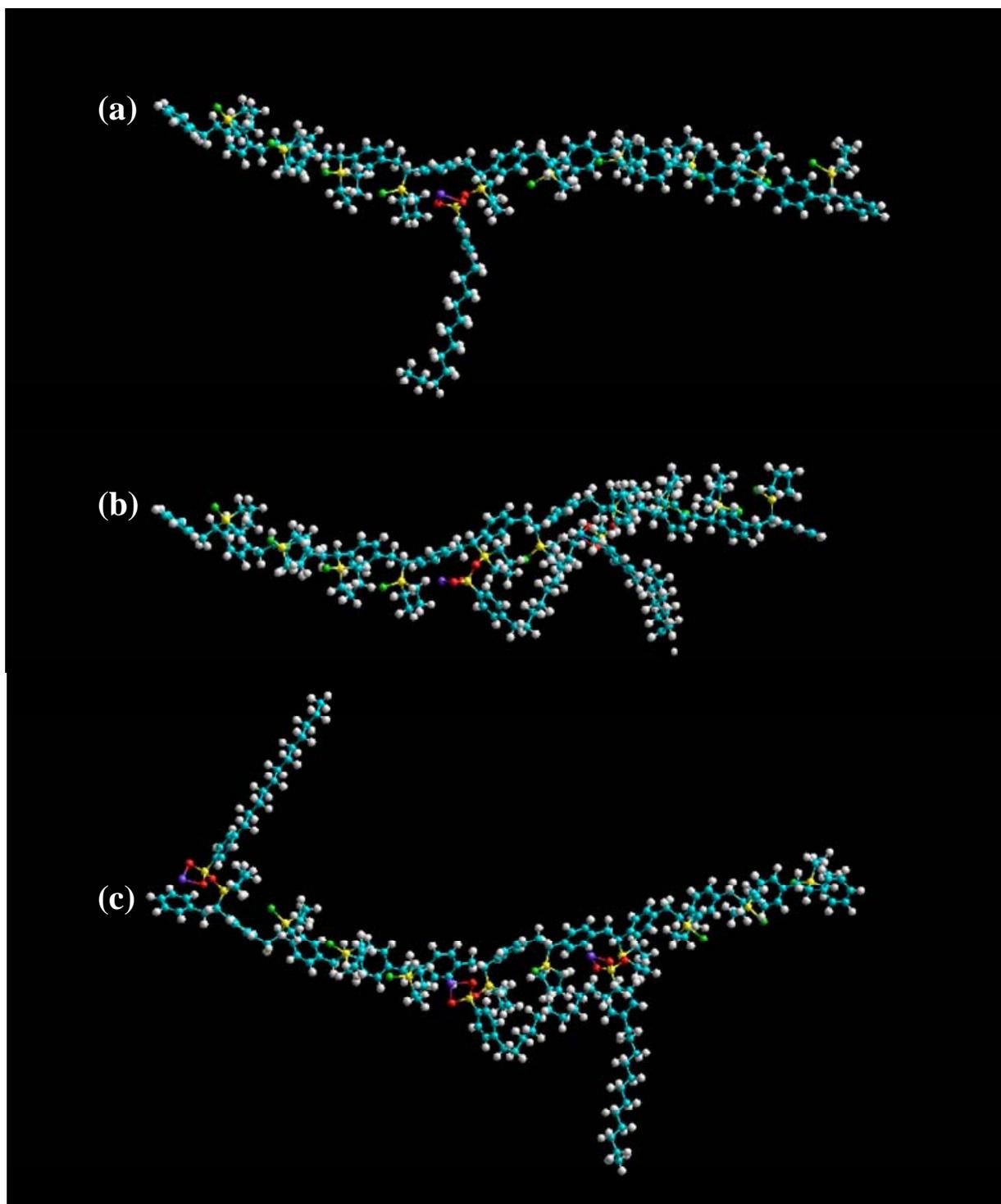


Figura D.4 Polímeros de PTHT com a geometria otimizada, utilizando MM com campo de força AMBER, após as substituições dos contra-íons de cloro por DBS, sendo o número de DBS presentes de (a) um, (b) dois e (c) e três.

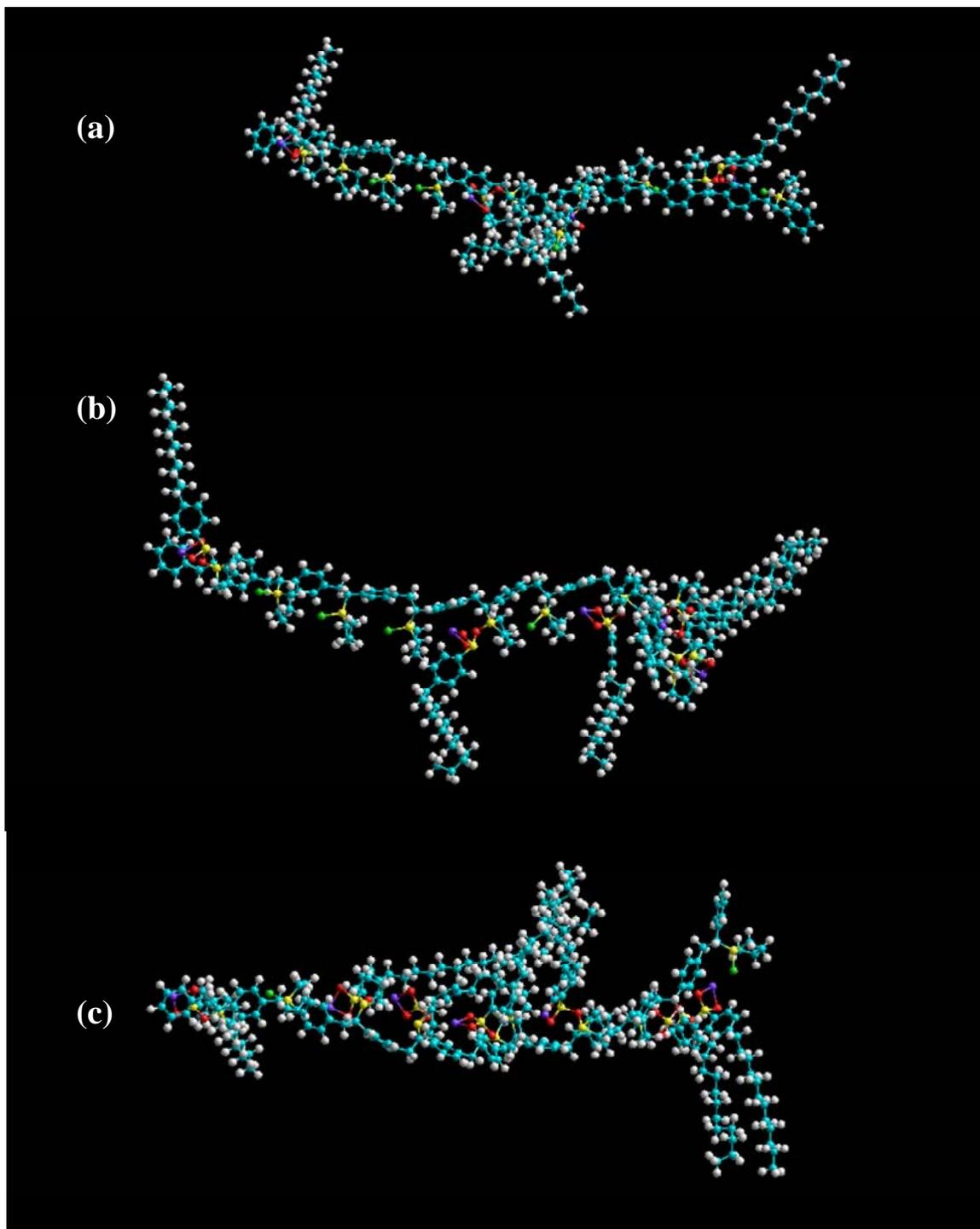


Figura D.5 Polímeros de PTHT com a geometria otimizada, utilizando MM com campo de força AMBER, após as substituições dos contra-íons de cloro por DBS, sendo o número de DBS presentes de (a) quatro, (b) cinco e (c) sete.

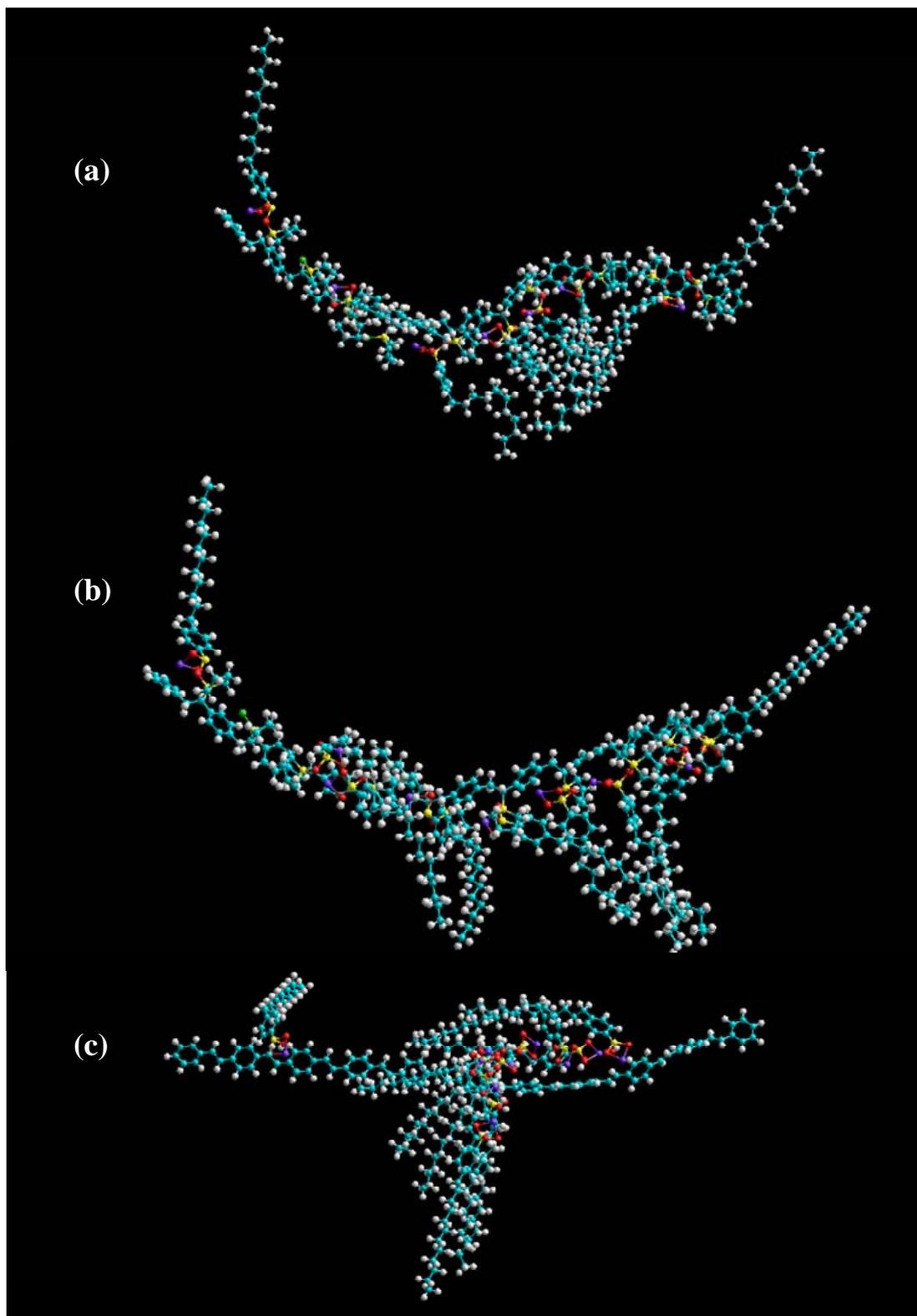


Figura D.6 Polímeros de PTHT com a geometria otimizada, utilizando MM com campo de força AMBER, após as substituições dos contra-íons de cloro por DBS, sendo o número de DBS presentes de (a) oito, (b) nove e (c) e dez.

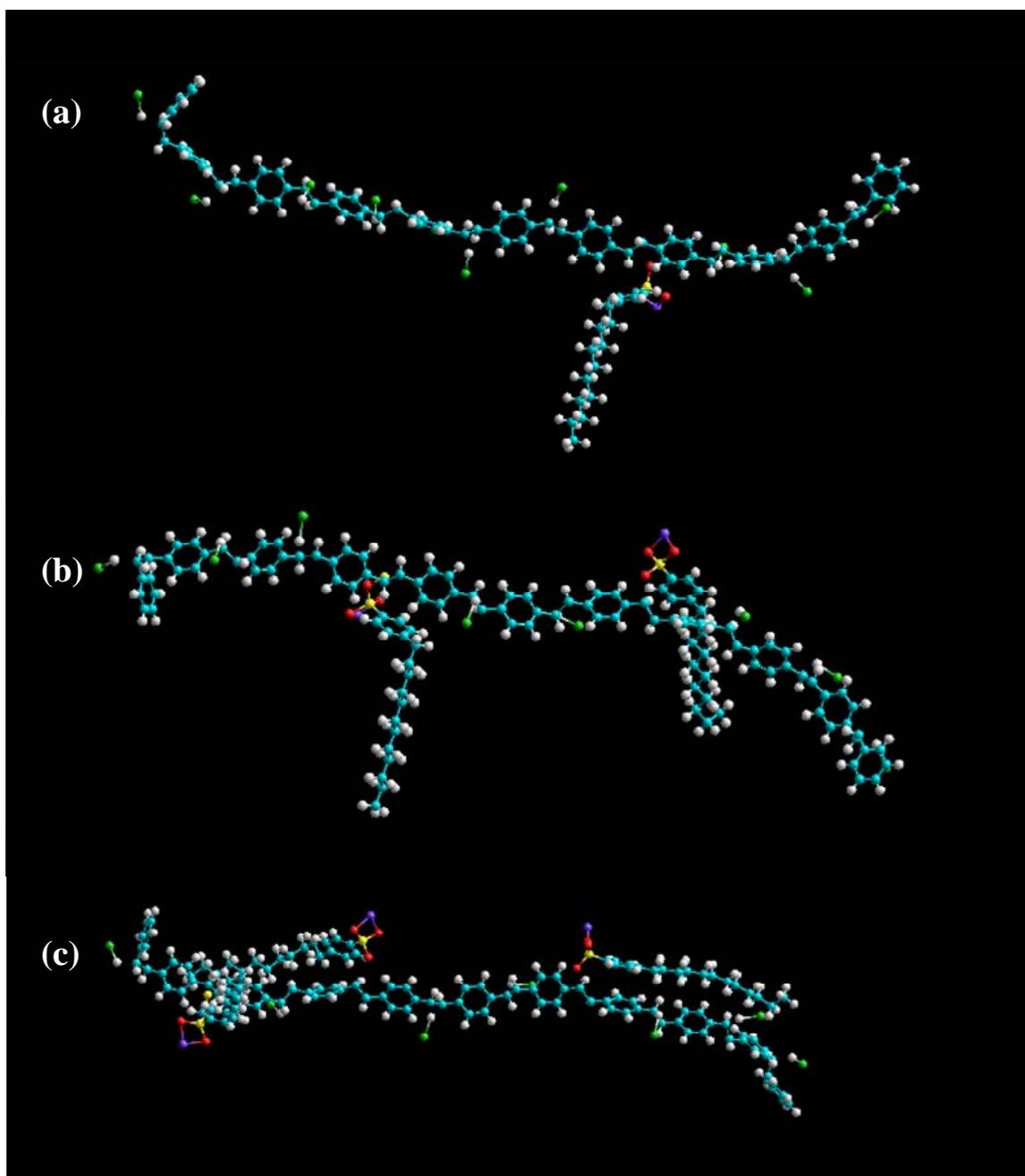


Figura D.7 Polímero de PPV, onde foram retirados os tiofenos mas mantido os HCl e os DBS, com (a) um DBS e nove HCl, (b) dois DBS e oito HCl e (c) três DBS e sete HCl.

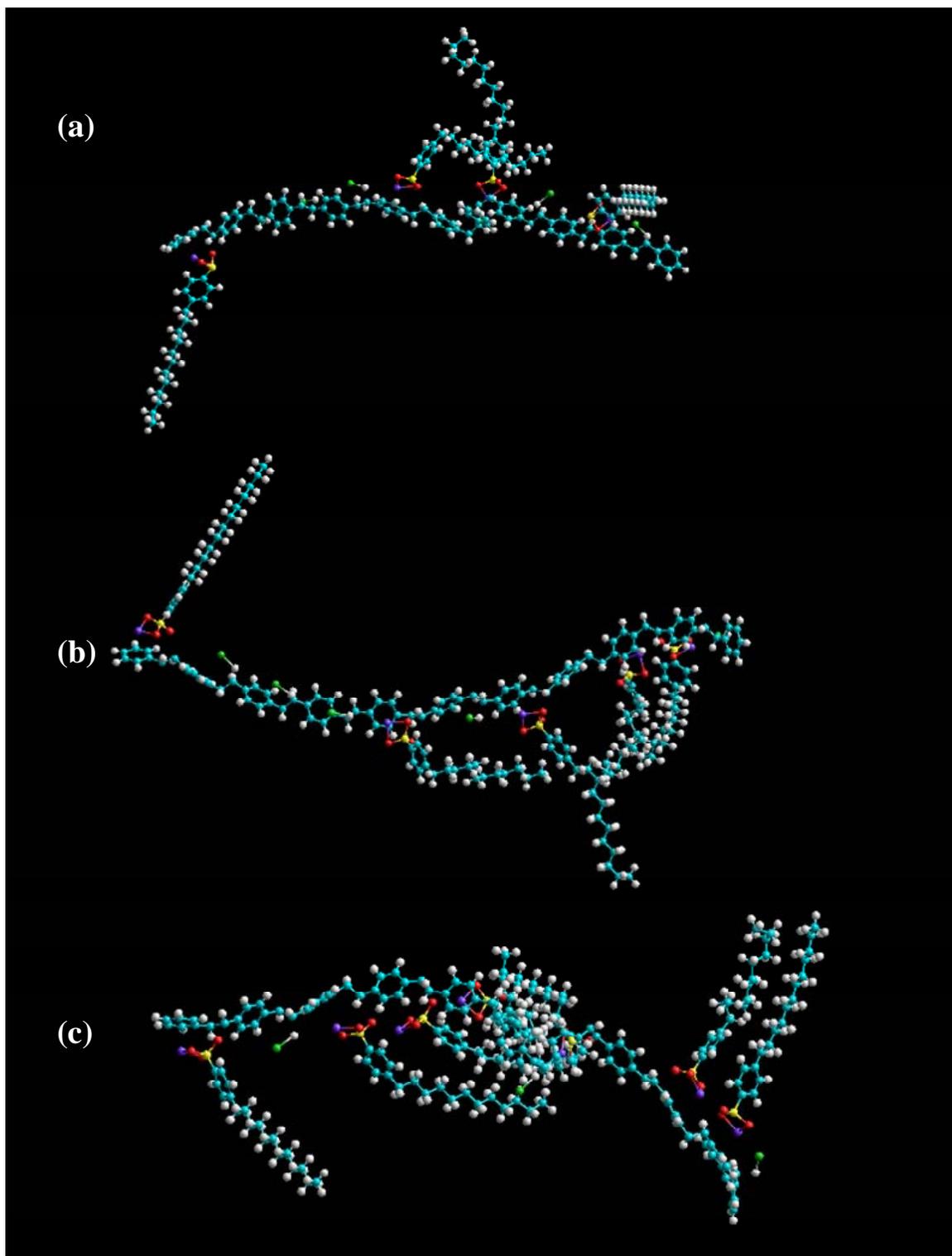


Figura D.8 Polímero de PPV, onde foram retirados os tiofenos mas mantido os HCl e os DBS, com (a) cinco DBS e cinco HCl, (b) sete DBS e três HCl e (c) oito DBS e dois HCl.

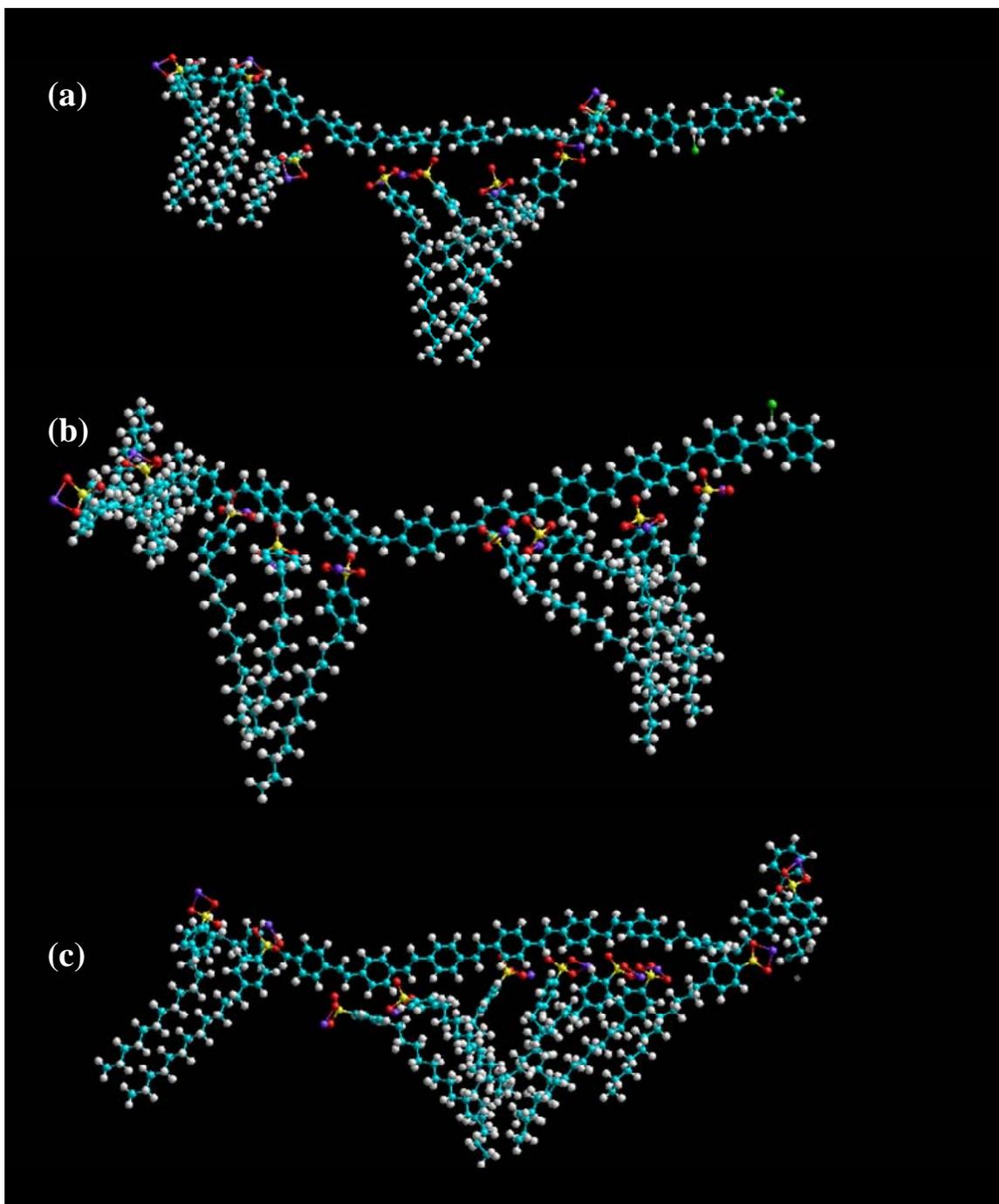


Figura D.9 Polímero de PPV, onde foram retirados os tiofenos mas mantido os HCl e os DBS, com (a) oito DBS e dois HCl, (b) nove DBS e um HCl e (c) dez DBS.

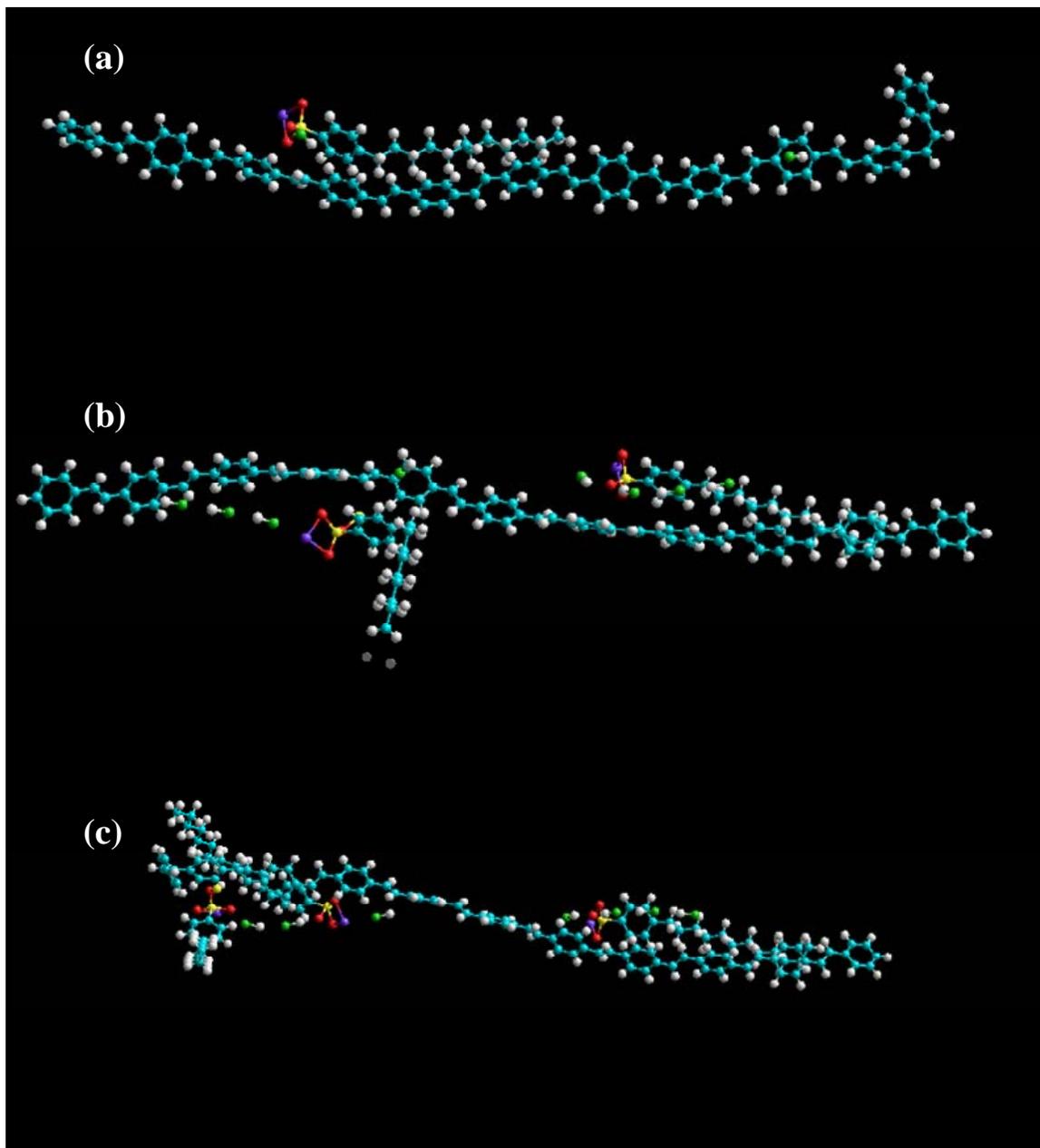


Figura D.10 Polímero de PPV com a geometria otimizada através do método de MM com campo de força AMBER mantendo (a) um DBS e nove HCl, (b) dois DBS e oito HCl e (c) três DBS e sete HCl.

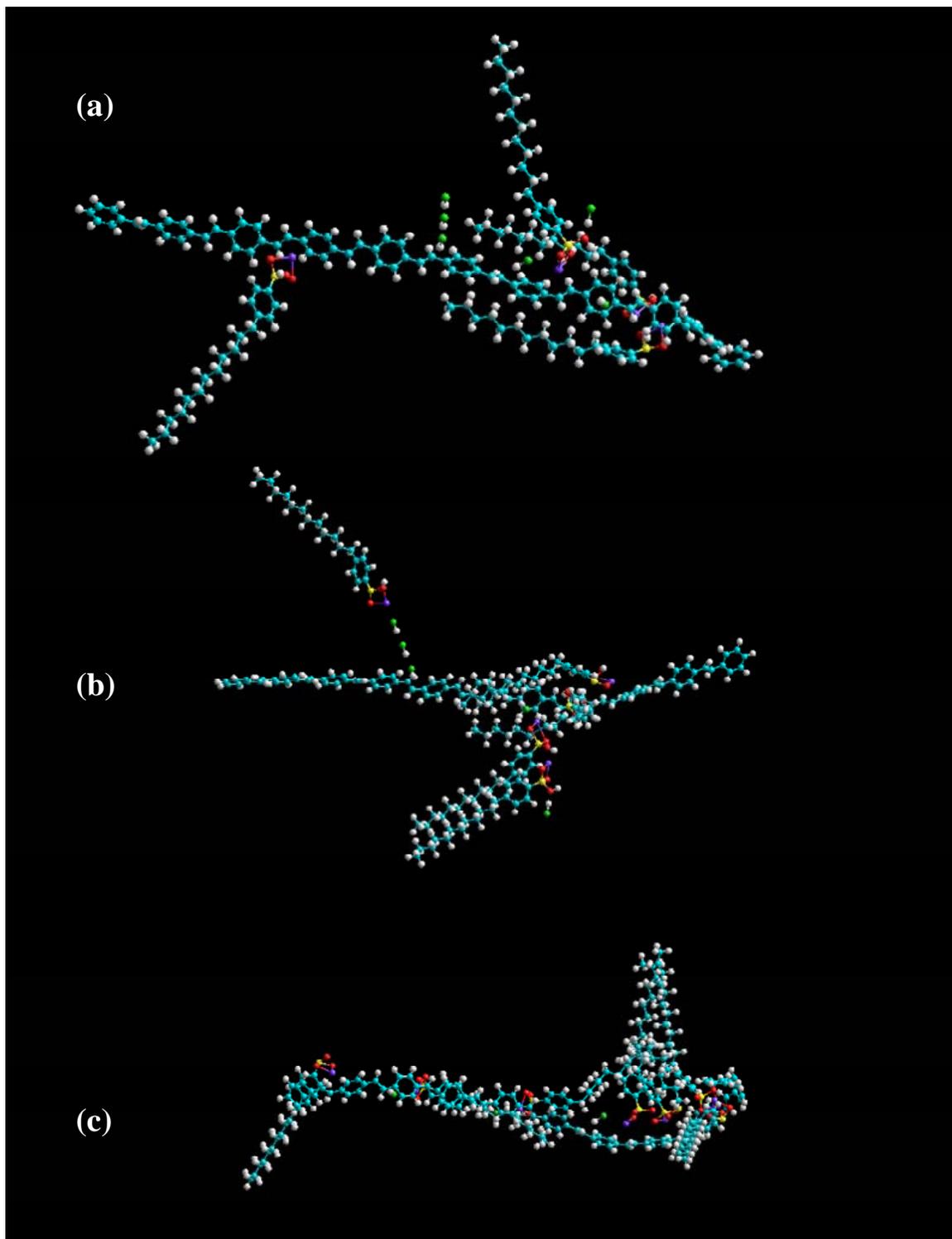


Figura D.11 Polímero de PPV com a geometria otimizada através do método de MM com campo de força AMBER mantendo (a) quatro DBS e seis HCl, (b) cinco DBS e cinco HCl e (c) sete DBS e três HCl.

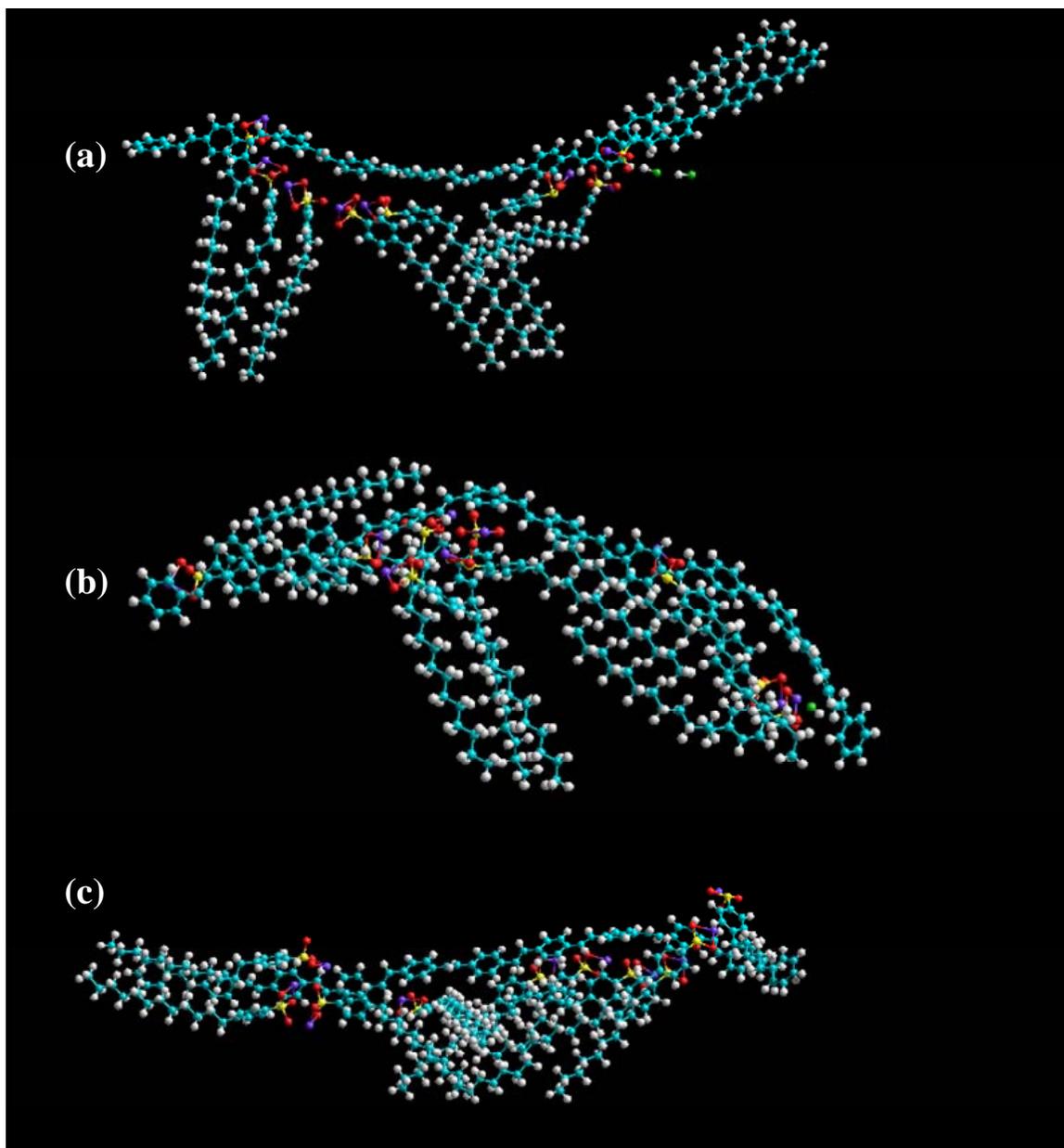


Figura D.12 Polímero de PPV com a geometria otimizada através do método de MM com campo de força AMBER mantendo (a) oito DBS e dois HCl, (b) nove DBS e um HCl e (c) dez DBS.

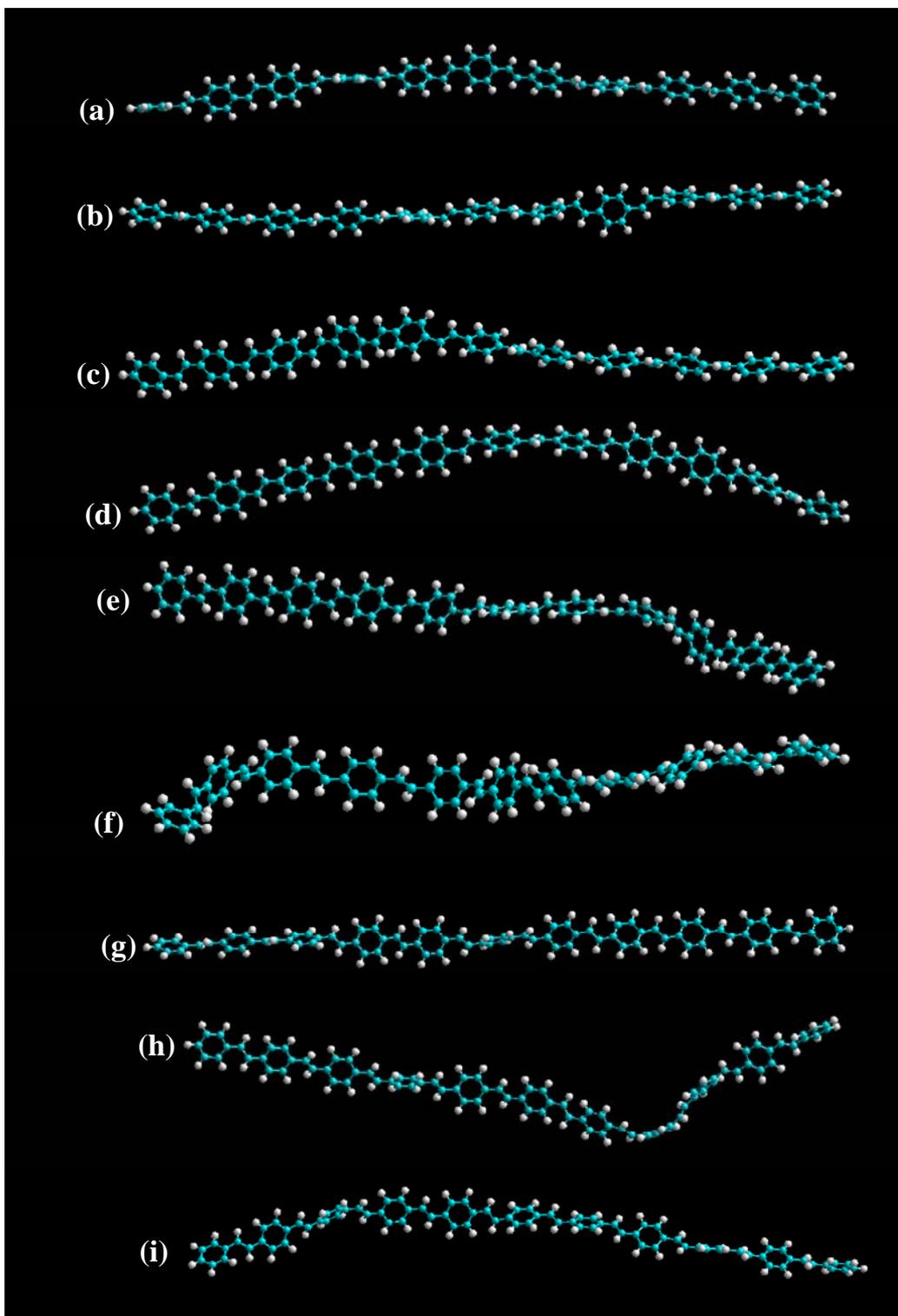


Figura D.13 Estruturas do LB, onde foram retirados os HCl e os DBS, sem ter sua geometria alterada, depois que estas foi otimizadas anteriormente, para os casos onde foram incorporados ao precursor (a) um, (b) dois, (c) três, (d) quatro, (e) cinco, (f) sete, (g) oito, (h) nove e (i) dez DBS.

E. Resumos e Artigos

D.1 Resumos

2006: XXIX ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA – SBF – SÃO LORENÇO – MG, com o trabalho: **Medidas do estado de polarização da luz emitida e transmitida em filme ordenados e desordenados de poli (p-fenileno vinileno)**. P. Alliprandini Filho, R. A. da Silva, G. B. da Silva, N. M. Barbosa Neto, A. Marletta, L. A. Cury, R. L. Moreira.

2006: WORLD POLYMER CONGRESS: 41st INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON MACROMOLECULES – RIO DE JANEIRO – RJ, com o trabalho: **Measurement of the Emitted Light Polarization State in Oriented and Non-Oriented PPV films**. R. A. da Silva, Alexandre Marletta, Newton Martins Barbosa Neto, Paulo Alliprandini Filho George Barbosa da Silva, L. A. Cury, Roberto L. Moreira.

D.2 Publicações em Periódicos

Measurement of the Emitted Light Polarization State in Oriented and Non-Oriented PPV Films. Paulo Alliprandini-Filho, R. A. Silva, George B. da Silva, N. M. Barbosa Neto, L. A. Cury, R. L. Moreira, Alexandre Marletta. *Macromolecular Symposia*, Weinheim, v. 245-246, n. 1, p. 406-409, fev. 2007.