

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
INSTITUTO DE FÍSICA

Giovani Bortolini de Oliveira

**Forma de linha de espectros de luminescência de  
moléculas conjugadas**

Orientador: *Prof. Dr. Alexandre Marletta*

Uberlândia - MG

2023

## Sumário

<b>1. RESUMO</b> .....	3
<b>2. INTRODUÇÃO</b> .....	4
2.1 JUSTIFICATIVA.....	5
2.2 OBJETIVO .....	5
<b>3. REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	7
3.1 TEORIAS DE ESTRUTURAS ATÔMICAS.....	7
3.1.1 Modelo de Dalton.....	7
3.1.2 Modelo de Rutherford .....	7
3.1.3 Modelo de Bohr.....	8
3.1.4 Equação de Schroedinger.....	8
3.2 TEORIAS DE ESTRUTURAS MOLECULARES .....	8
3.2.1 Modelo da camada de valência.....	9
3.2.2 Modelo de hibridização de orbitais .....	9
3.2.3 Modelo do orbital molecular .....	9
3.3 ÓPTICA FÍSICA.....	10
3.3.1 Óptica geométrica .....	10
3.3.2 Propagação da luz.....	10
3.3.3 Espelhos .....	11
3.3.4 Lentes.....	12
3.3.5 Radiação eletromagnética .....	12
3.3.6 Absorção e emissão de radiação eletromagnética da matéria .....	13
3.3.7 Espectroscopia.....	13
3.3.8 Espectro .....	14
3.3.9 Espectroscopia de emissão .....	15
3.3.10 Níveis eletrônicos e modos vibracionais.....	15
3.3.11 Diagrama de Jablonski .....	16
3.3.12 Forma de linha .....	17
3.3.13 Regra de ouro de Fermi .....	18
3.4 BIOMOLÉCULAS .....	18
3.4.1 Polímeros.....	19
3.4.2 Classificação dos polímeros .....	19
3.5 DOSÍMETROS.....	20
3.5.1 Tipos de dosímetro.....	21

3.5.2	Dosímetros poliméricos .....	21
3.6	PROGRAMAÇÃO .....	21
3.6.1	Python .....	22
3.6.2	Simulação .....	22
<b>4.</b>	<b>METODOLOGIA</b> .....	<b>23</b>
4.1	CRIAÇÃO DO PROGRAMA .....	23
4.2	CRIAÇÃO DO FILME DE MEH-PPV .....	24
4.3	CAMINHO ÓPTICO PARA ANÁLISE DO MEH-PPV .....	25
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS</b> .....	<b>28</b>
5.1	VALIDAÇÃO DO PROGRAMA .....	28
5.1.1	Comparação com a forma de linha do PPV .....	28
5.1.2	Variação da temperatura (T).....	29
5.1.3	Variação da energia dissipada pelo modo vibracional (S).....	31
5.1.4	Variação em torno da energia média do gap (d) .....	33
5.2	DEGRADAÇÃO DO MEH-PPV .....	36
<b>6.</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>45</b>
<b>7.</b>	<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	<b>46</b>
<b>8.</b>	<b>BIBLIOGRAFIA</b> .....	<b>47</b>
<b>9.</b>	<b>ANEXOS</b> .....	<b>49</b>
	Manual de como usar o aplicativo Forma de linhas de emissão teórica: Regra de Ouro de Fermi para emissão .....	49

## 1. RESUMO

Neste trabalho foi estudada a degradação de um filme do polímero poli(2-metóxi-5-(2'-etilhexilóxi)-1,4-fenileno vinileno) (MEH-PPV) ao ser irradiado por uma luz azul no comprimento de onda de 408 nm, a fim de saber se o mesmo pode ser usado como dosímetro para tratamentos que usam a irradiação por luz azul e UV próximo. Para caracterização do MEH-PPV foi criado um software capaz de calcular e graficar a forma de linha de emissão através da regra de ouro de Fermi. Os espectros de emissão do MEH-PPV foram medidos usando o espectrômetro Ocean Optics 2000 durante 15 minutos de excitação a cada um segundo e quatro potências diferentes, para observar como sua degradação com o tempo altera seu espectro e sua forma de linha. O Software desenvolvido permite ao usuário o cálculo da forma de linha de emissão considerando parâmetros empíricos, como a largura de linha, as transições apenas eletrônicas e as energias vibracionais. No final é possível obter parâmetros como acoplamento elétron-modos vibracionais e, no caso do MEH-PPV, inferir indiretamente qual parte da molécula, ou seja, suas estruturas, é afetada pela degradação. Além disso este software pode ser aplicado a qualquer sistema orgânico ou inorgânico emissor com uma interface simples para sua utilização com apresentação de resultados na forma gráfica.

## 2. INTRODUÇÃO

A espectroscopia teve início no século XVII, quando o cientista Isaac Newton descobriu que a luz branca poderia ser decomposta em um espectro de cores usando um prisma de vidro. Esse espectro de cores, chamado de espectro visível, foi o primeiro espectro de radiação eletromagnética a ser observado, estudado e publicado, no artigo “*A new Theory about Light and Colours*” que contém as observações de Newton sobre sua teoria corpuscular da luz. Surgindo desta forma uma nova área de pesquisa atualmente, espectroscopia óptica de materiais. Essa nova área foi primeiramente aplicada no estudo de espectros na região visível da luz para estudar átomos. [1]

No início do século XIX o químico inglês John Dalton propôs uma teoria de modelo atômico que mudou o pensamento de todos cientistas da época. A teoria sugeriu que os átomos eram esferas sólidas e indivisíveis, com diferentes elementos químicos consistindo em diferentes tipos de átomos. Ele também propôs que os átomos se combinassem em proporções fixas para formar moléculas. [2]

A descoberta de Dalton levou os estudos de espectroscopia a outro patamar, visto que se todo elemento é único na natureza seus espectros também poderiam ser únicos e, para comprovar esta hipótese, o físico alemão Gustav Kirchhoff e o químico alemão Robert Bunsen aqueceram elementos em uma chama e perceberam que eles emitem luz em espectros distintos. Os espectros de emissão de luz foram identificados como sendo únicos para cada elemento químico e isso permitiu que os cientistas determinassem, por exemplo, a composição química de uma amostra desconhecida analisando seu espectro de emissão. [1][2]

No final do século XIX, o físico alemão Max Planck desenvolveu a teoria quântica da radiação, que explicava a natureza discreta da energia da radiação eletromagnética. Essa teoria foi fundamental para o desenvolvimento da espectroscopia moderna. Com esta teoria e juntamente com a teoria de Albert Einstein sobre o efeito fotoelétrico e o modelo atômico proposto por Ernest Rutherford sobre o átomo, ou seja, possuir um núcleo central e os elétrons orbitando em torno do núcleo, o físico Niels Bohr propôs um modelo atômico em que os elétrons possuem órbitas fixas ao redor do núcleo, semelhante ao sistema

solar. Este modelo foi posteriormente refinado por outros cientistas, incluindo o físico Werner Heisenberg e o físico Erwin Schroedinger, que desenvolveram a mecânica quântica para explicar o comportamento dos elétrons nos átomos e moléculas. [3]

Com isso os experimentos de espectroscopia se aperfeiçoaram ainda mais, para descobrir a estrutura dos elementos, visto que a luz emitida pelos elementos vem de excitação e ionização dos elétrons presentes em suas composições. [4]

Então, novas técnicas de espectroscopia surgiram no século XX, pois para se analisar o espectro emitido de um elemento, a faixa espectral do visível ficou pequena e surgiu a necessidade do uso de novas técnicas que utilizam a faixa do infravermelho, ultravioleta (UV) e raios-x. [1]

Para melhor entendimento das estruturas eletrônicas das moléculas, o químico Linus Pauling propôs a teoria da hibridização dos orbitais, onde dois orbitais podem se juntar em uma ligação química, como por exemplo o orbital 2s e o orbital 2p de um carbono podem se hibridizar formando um orbital  $sp^3$ , formando uma ligação  $\sigma$ , ou então os orbitais  $2p^z$  de dois carbonos se juntarem para formar uma ligação  $\pi$ . Baseada nessa teoria, foi possível a explicação de forma mais clara a respeito da geometria das moléculas simples, por exemplo  $H_2O$ . [4]

Mais adiante surgiu uma teoria que teve como base a hibridização de orbitais e sua finalidade é de explicar melhor como os elétrons se comportam em moléculas. Essa teoria é chamada de teoria do orbital molecular e é um método semiempírico. E alavancou os experimentos de espectroscopia para outro nível, fazendo com que ficasse mais fácil explicar as funções de ondas obtidas de forma teórica juntamente com os espectros obtidos ao analisar um composto. [4]

## 2.1 JUSTIFICATIVA

Facilitar o processo de entendimento e caracterização óptica de moléculas a fim de se conhecer melhor as propriedades eletrônicas e vibracionais dos materiais nas transições radiativas.

## 2.2 OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo analisar a forma de linha de emissão obtida de forma teórica através do uso de um software feito com base na regra de ouro de Fermi e compará-la com a forma de linha obtida experimentalmente

### 3. REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 TEORIAS DE ESTRUTURAS ATÔMICAS

Estruturas atômicas são teorias sobre o modo que os elementos que compõem o átomo estão distribuídos dentro dele a fim de promover um entendimento melhor sobre a matéria fazendo com que a tecnologia avance. As teorias atômicas evoluíram com o passar dos anos até chegarmos numa teoria onde se tornou possível o modelamento do átomo de forma que ele se tornou algo interessante para nós. A figura 1 mostra a evolução dos modelos atômicos, exemplificando como seriam os átomos segundo cada modelo atômico. [5]

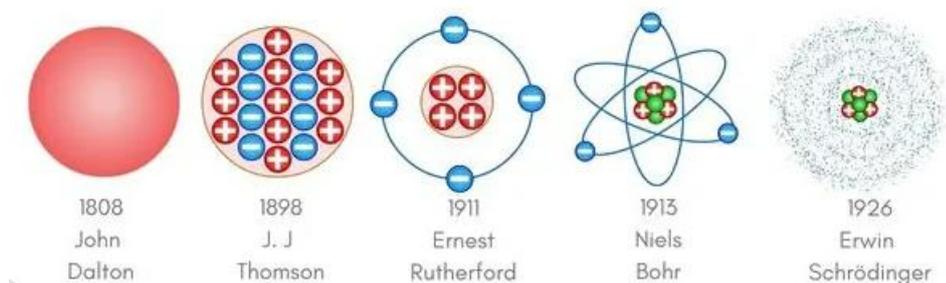


Figura 1: imagem exemplificando a evolução dos modelos atômicos ao longo do tempo.

##### 3.1.1 Modelo de Dalton

Proposta pelo químico John Dalton em 1808, foi a primeira teoria científica moderna sobre a estrutura da matéria. E ela fala que toda matéria é composta por átomos, que são as unidades básicas da matéria e não podem ser criados, destruídos ou divididos em partes menores. Os átomos de um mesmo elemento químico são idênticos em massa e propriedades, mas são diferentes dos átomos de outros elementos químicos. Os átomos podem combinar-se em proporções numéricas simples para formar compostos químicos. Durante uma reação química, os átomos são rearranjados, mas nenhum átomo é criado ou destruído. [5]

##### 3.1.2 Modelo de Rutherford

Proposta pelo físico e químico Ernest Rutherford em 1911, é uma teoria que descreve a estrutura do átomo e a distribuição das cargas elétricas no seu interior. Ela nos fala que a maior parte do átomo é composta por espaço vazio, com elétrons orbitando o núcleo central. O núcleo é extremamente denso e positivamente carregado, com a maior parte da massa do átomo concentrada

nele. Os elétrons orbitam em torno do núcleo a uma distância relativamente grande e a atração eletrostática entre os elétrons e o núcleo mantêm o átomo unido. [5]

### 3.1.3 Modelo de Bohr

Teoria feita pelo físico Niels Bohr em 1913, que descreve a distribuição dos elétrons em torno do núcleo atômico. Bohr propôs que os elétrons orbitam em torno do núcleo em órbitas circulares fixas, em vez de em trajetórias aleatórias como se pensava anteriormente. Ele também propôs que cada órbita tem uma energia específica e um raio fixo, a órbita do elétron é quantizada e, nestas órbitas, apesar dos elétrons estarem acelerados não emitem radiação sendo um estado estacionário. Quando um elétron absorve energia suficiente, ele pode saltar para uma órbita mais distante do núcleo e, quando ele emite energia, ele salta para uma órbita mais próxima do núcleo. A teoria de Bohr ajudou a explicar a natureza dos espectros de emissão de diferentes elementos químicos e é considerada um marco na compreensão da estrutura atômica. [5]

### 3.1.4 Equação de Schroedinger

O físico Erwin Schrödinger em 1926 propôs uma teoria que descreve a estrutura dos átomos e a distribuição dos elétrons em torno do núcleo. Desenvolveu uma equação matemática conhecida como a Equação de Schrödinger, que descreve a probabilidade de encontrar um elétron em um ponto específico em torno do núcleo. A equação de Schrödinger leva em consideração o princípio da dualidade onda-partícula, que afirma que as partículas subatômicas, como elétrons, possuem propriedades tanto de onda quanto de partículas. [5]

A teoria de Schrödinger propõe que os elétrons não se movem em órbitas circulares fixas, mas sim que há regiões de alta probabilidade de encontrar um elétron, conhecidas como orbitais. Esses orbitais são representados por funções de onda que descrevem a probabilidade de encontrar um elétron em um ponto específico em torno do núcleo. [5]

## 3.2 TEORIAS DE ESTRUTURAS MOLECULARES

Assim como os átomos, as moléculas também são formadas por uma partícula menor, que são os próprios átomos, e para sabermos como esses átomos estão dispostos dentro das moléculas precisamos saber como é a interação entre os átomos quando estão perto um dos outros. [4]

### 3.2.1 Modelo da camada de valência

É uma teoria que descreve a estrutura molecular e a ligação química entre átomos. Essa teoria foi proposta por Linus Pauling em 1931 e se baseia na ideia de que os átomos tendem a se unir para formar moléculas quando seus elétrons de valência (elétrons mais externos) estão incompletos, não formam a regra do octeto, que na camada de valência todo elemento deve possuir 8 elétrons. [4]

De acordo com a teoria da camada de valência, os átomos tendem a se ligar uns aos outros compartilhando elétrons de suas camadas de valência. Esses elétrons compartilhados são conhecidos como elétrons de ligação. O número de elétrons que um átomo pode compartilhar depende do número de elétrons que ele possui em sua camada de valência. [4]

### 3.2.2 Modelo de hibridização de orbitais

A hibridização de orbitais nos diz que os átomos combinam seus orbitais atômicos a fim de formarem ligações covalentes entre si, tornando possível a formação de uma molécula, com sua geometria específica. Um exemplo é a molécula de metano ( $\text{CH}_4$ ) que o carbono forma ligações covalentes com os hidrogênios, para que essas ligações ocorram, o carbono combina seu orbital s com os três orbitais p formando quatro orbitais sp. [4]

### 3.2.3 Modelo do orbital molecular

A teoria do orbital molecular é uma teoria da química que descreve a ligação química em moléculas em termos de orbitais moleculares, que são formados a partir da combinação de orbitais atômicos de átomos individuais, formando dois orbitais em um, sendo eles o orbital ligante de menor energia onde se localizam os elétrons compartilhados, e o não ligante, de maior energia onde se localizam os elétrons que não couberam no estado ligante ou elétrons excitados. [4]

A teoria do orbital molecular considera que os orbitais moleculares se estendem por toda a molécula. Isso permite descrever propriedades da molécula como por exemplo a natureza das ligações químicas. A teoria do orbital molecular também pode explicar fenômenos como a hibridização e a polarização das ligações químicas, visto que ela usa como princípio a junção dos orbitais atômicos e a eletronegatividade dos átomos, e tem como base matemática e teórica as funções de onda desenvolvidas por Schroedinger para descrever os orbitais. A figura 2 é um esquema de como os elétrons são distribuídos no esquema de orbital molecular da molécula de H<sub>2</sub>. [4]

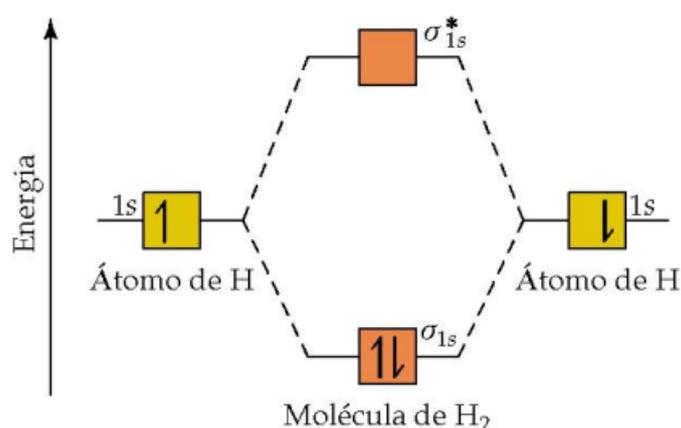


Figura 2: nesta imagem podemos ver um exemplo do orbital molecular da molécula de H<sub>2</sub>, com os estados ligantes e não ligantes.

### 3.3 ÓPTICA FÍSICA

Ramo da física que estuda a luz, suas interações, comportamento e propriedades. Seus principais tópicos são a propagação da luz, reflexão, refração, interferência, difração, polarização e dispersão. [6]

#### 3.3.1 Óptica geométrica

A óptica geométrica nos dá a descrição da propagação da luz através dos meios transparentes e suas reflexões, levando em consideração apenas os raios de luz, desconsiderando os fenômenos de interferência e de difração. [6]

#### 3.3.2 Propagação da luz

Nos fala sobre o caminho da luz através do espaço ou meio material, de forma retilínea e com velocidade máxima de 299792458 m/s, sendo essa velocidade no vácuo. Nos meios materiais sua velocidade é menor devido ao índice de refração do meio, que nos fala o quanto a luz é desviada pelo meio. Sua propagação é afetada por certos eventos que podem ocorrer em sua trajetória sendo eles o de reflexão, refração, absorção e emissão. Os feixes de luz podem possuir três comportamentos diferentes sendo eles, o feixe convergente que os raios de luz se dirigem para um mesmo ponto, o feixe divergente que os raios de luz se espalham a partir de um mesmo ponto e os raios paralelos que não se cruzam em nenhum ponto, como exemplificado na figura 3. [6]

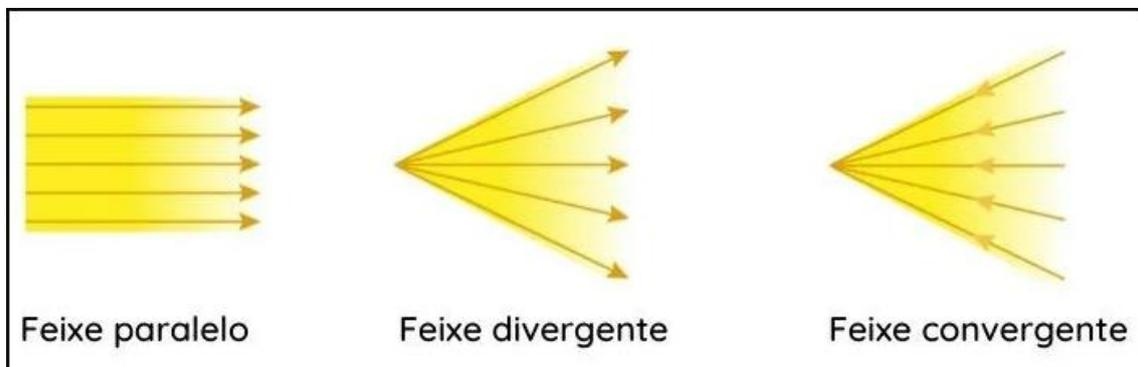


Figura 3: Formas de propagação da luz no espaço

### 3.3.3 Espelhos

São superfícies que refletem a luz incididas neles. Há três tipos de espelhos: planos, côncavos e convexos, a propagação de um feixe paralelo de luz após interagir por reflexão com esses tipos de espelhos está descrita na figura 4, logo abaixo. Os espelhos planos refletem a luz incidida neles de forma que a propagação do feixe não muda. Os espelhos côncavos refletem a luz incidida neles de forma que sua propagação muda tornando o feixe convergente para o foco do espelho e os divergem a partir do foco do espelho. Os espelhos convexos refletem a luz incidida neles de forma que sua propagação se torna divergente a partir do momento que o feixe foi refletido pelo espelho. [6]

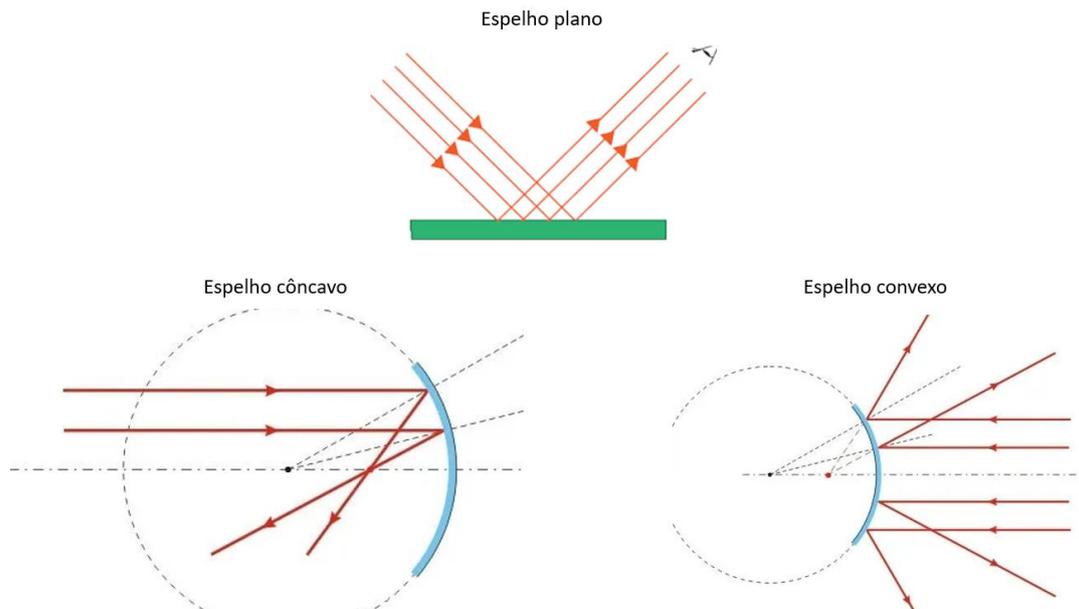


Figura 4: propagação de um feixe de luz paralelo após ser refletida por espelho plano, côncavo e convexo.

### 3.3.4 Lentes

Possuem propriedades semelhantes aos espelhos, com uma diferença que ao invés de refletir o feixe de luz, ele refrata o feixe. Há lentes que possuem a mesma capacidade que os espelhos de mudar ou não a forma com que a luz se propaga no meio, fazendo sua propagação se tornar convergente, divergente ou paralela dependendo do uso deles, na figura 5 abaixo, exemplifica lentes que mudam a forma de propagação da luz. [6]

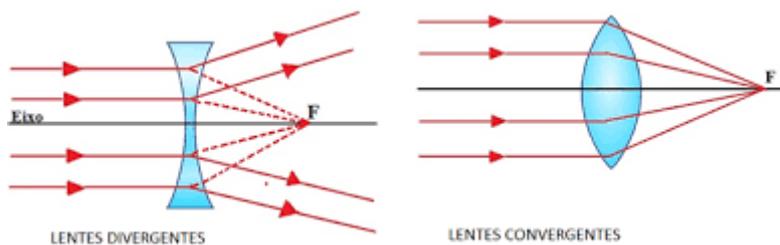


Figura 5: propagação de um feixe de luz paralelo após ser refratado por lentes convergentes e divergentes.]

### 3.3.5 Radiação eletromagnética

Radiação eletromagnética é energia em movimento, na forma de onda eletromagnética. Ondas eletromagnéticas são compostas por dois campos, um o elétrico e o outro o magnético, onde são perpendiculares um ao outro e a sua direção de propagação. Exemplos de radiação eletromagnéticas são: a luz visível, ondas de rádio, infravermelho, ultravioleta e raios-x. [7]

A radiação eletromagnética é produzida por cargas elétricas em movimento, como elétrons em um fio metálico, em uma antena de rádio ou por átomos ou moléculas através da excitação ou ionização de um ou mais elétrons. A quantidade de energia transportada por uma onda eletromagnética depende da sua frequência. A figura 6 mostra um exemplo de uma onda eletromagnética. [7]

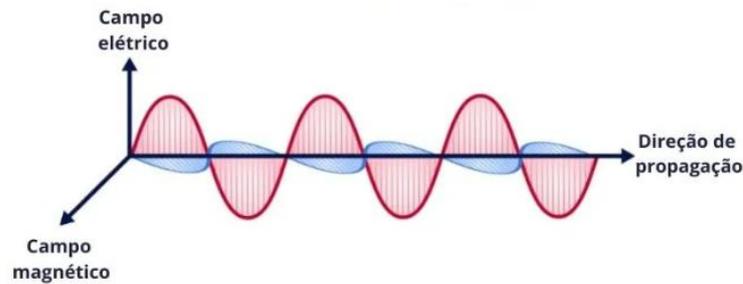


Figura 6: imagem exemplificando uma onda eletromagnética.

### 3.3.6 Absorção e emissão de radiação eletromagnética da matéria

A radiação interage com a matéria através da troca de energia entre os fótons e os átomos ou moléculas, essa troca de energia pode ocorrer de diversas formas, mas podemos separá-los em dois grupos: (i) as interações ionizantes, que expõem um elétron do átomo e (ii) as interações não ionizantes, que fazem com os elétrons sejam excitados para camadas mais externas da eletrosfera. Podemos dar como exemplo de interação ionizante o efeito fotoelétrico que consiste em um fóton colidir com um elétron e então ser expelido da eletrosfera, virando um elétron livre. Como interação não ionizante podemos citar a transição de um elétron para um nível mais ou menos energético da eletrosfera, se o elétron for para um nível mais energético ele absorve um fóton e se ele for para um nível menos energético ele emite um fóton. [8]

### 3.3.7 Espectroscopia

A espectroscopia é o estudo da interação entre a matéria e a radiação eletromagnética. Ela permite analisar a luz emitida, absorvida ou dispersada por materiais, incluindo gases, líquidos e sólidos. Através da análise do espectro de radiação eletromagnética emitida ou absorvida pelos materiais, é possível

determinar informações importantes sobre a sua composição química e estrutura molecular. [9]

A espectroscopia é amplamente utilizada em diversas áreas, como química, física, astronomia, biologia e engenharia, por exemplo. Existem diversas técnicas de espectroscopia, como a espectroscopia de absorção, a espectroscopia de emissão, a espectroscopia Raman, a espectroscopia de infravermelho, a espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) e muitas outras. [9]

### 3.3.8 Espectro

Um espectro é um gráfico ou imagem que mostra como a intensidade da radiação eletromagnética varia em função da frequência, comprimento de onda ou energia. Esse gráfico é uma representação da absorção ou emissão de radiação eletromagnética por uma amostra de matéria, como um composto químico ou um material sólido. A figura 7 exemplifica como é um espectro de absorção e de emissão e o seu significado. [9] [10]

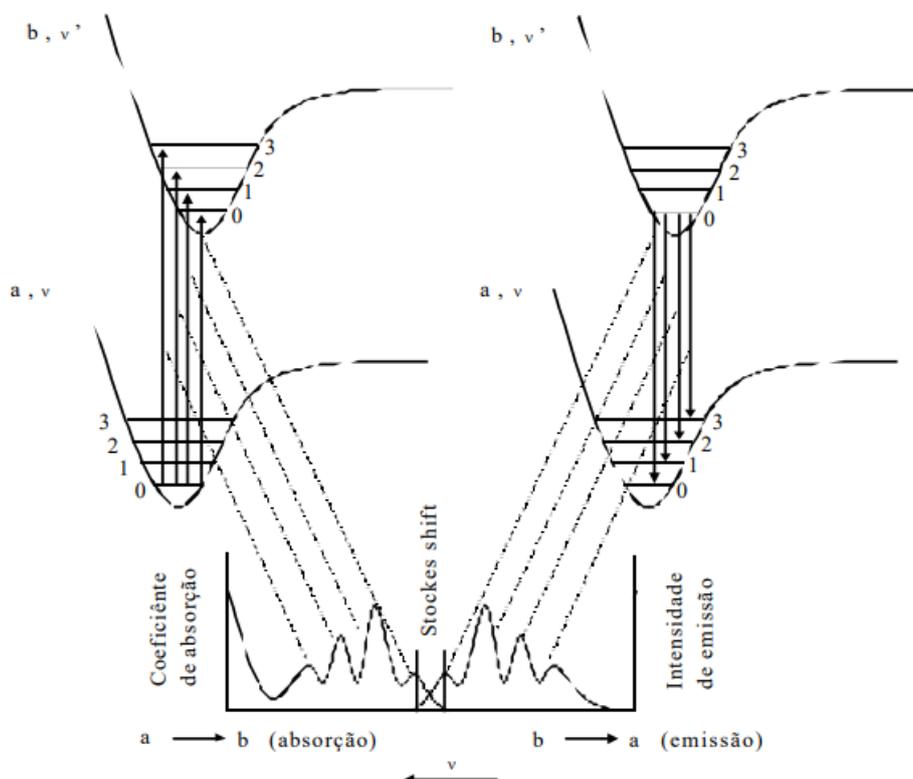


Figura 7: Processo de absorção e emissão entre estados moleculares com acoplamento elétron-fônon e seu espectro.

### 3.3.9 Espectroscopia de emissão

A espectroscopia de emissão é uma técnica usada para estudar a interação da matéria com a radiação eletromagnética. Nela uma amostra é excitada com uma fonte de energia, como uma fonte de radiação eletromagnética ou uma descarga elétrica, e emite radiação eletromagnética em resposta. A radiação emitida é coletada e analisada para obter informações sobre a composição química e a estrutura da amostra. A espectroscopia de emissão é amplamente utilizada na análise de materiais e em outras aplicações onde a amostra pode ser excitada facilmente. [11]

### 3.3.10 Níveis eletrônicos e modos vibracionais

Níveis eletrônicos e modos vibracionais estão relacionados à energia de átomos e moléculas. Os níveis eletrônicos são as energias discretas que um elétron pode ter dentro de um átomo ou molécula. Cada átomo ou molécula tem um conjunto específico de níveis eletrônicos, que são determinados pelas propriedades da carga nuclear e dos elétrons. Quando um átomo ou molécula absorve ou emite radiação eletromagnética, os elétrons podem saltar entre esses níveis eletrônicos. [4] [10]

Os modos vibracionais referem-se aos padrões de vibração de átomos ou moléculas. Quando um átomo ou molécula é excitado, ele pode vibrar em diferentes modos. As vibrações podem envolver mudanças na posição dos átomos ou nas ligações químicas entre eles. [4] [10]

Os níveis eletrônicos e os modos vibracionais estão relacionados porque a excitação eletrônica pode levar a alterações nos modos vibracionais. Por exemplo, quando um átomo ou molécula absorve radiação eletromagnética, ele pode excitar um elétron para um nível eletrônico mais elevado e, em seguida, a energia é dissipada na forma de vibrações moleculares. Isso ocorre porque a energia eletrônica pode ser convertida em energia vibracional. A figura 8 exemplifica a diferença entre um nível eletrônico de um átomo com o nível eletrônico de uma molécula ou rede, onde em um átomo temos apenas uma possível energia para o elétron possuir, enquanto numa molécula ou rede há um poço de potencial de energia para o elétron possuir. [4] [10]

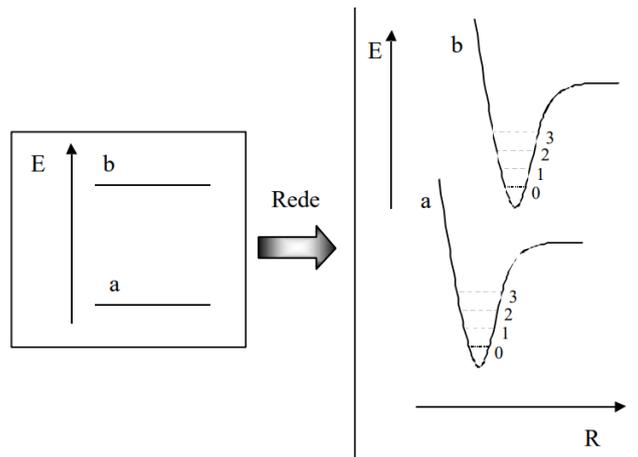


Figura 8: Exemplo de duas eletrosferas a primeira de um átomo e a segunda de uma molécula, o orbital b possui uma maior energia e que representa o estado excitado, e o orbital a possui uma energia menor e representa o estado fundamental.

### 3.3.11 Diagrama de Jablonski

Um diagrama de Jablonski é uma representação esquemática dos estados eletrônicos e processos de relaxação de uma molécula. É usado para ilustrar como uma molécula absorve e emite energia, bem como como ela relaxa após a absorção de energia. A figura 9 é um exemplo do diagrama de Jablonski onde é representado nele uma excitação eletrônica (absorção de um fóton), relaxações (perda de energia não radiativas) e uma emissão (perda de energia radiativa). [4] [10]

O diagrama de Jablonski é composto por uma série de níveis eletrônicos, que são representados verticalmente, e setas horizontais, que indicam as transições eletrônicas entre esses níveis. O nível mais baixo representa o estado fundamental da molécula, e os níveis superiores representam os estados eletrônicos excitados. [4] [10]

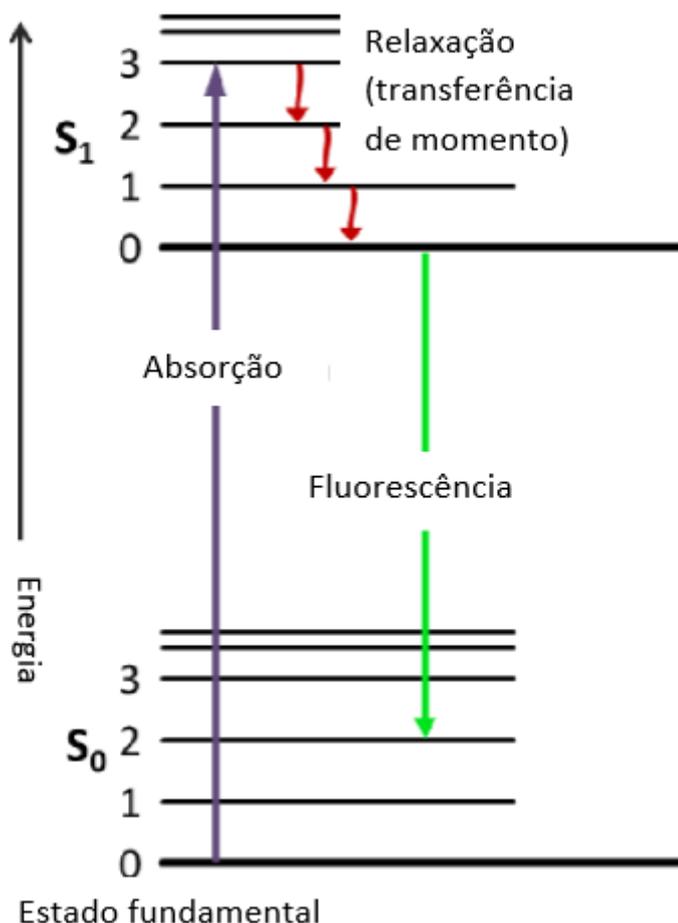


Figura 9: diagrama de Jablonski, da excitação de elétron para o estado  $S_1$  através da absorção de um fóton, e então o mesmo perdendo energia por relaxação, transferência de momento, e então decaindo para o estado  $S_0$  emitindo um fóton.

### 3.3.12 Forma de linha

A forma de linha em um espectro mostra como a intensidade da radiação eletromagnética é distribuída em torno de um comprimento de onda ou frequência específicos. A forma de linha pode ser usada para obter informações sobre a estrutura molecular, cinética química e outras propriedades de uma amostra de interesse para pesquisa. [9] [10]

As formas de linha são importantes porque fornecem informações sobre as interações entre a radiação eletromagnética e a amostra estudada. Elas são determinadas por vários fatores, incluindo as propriedades da fonte de radiação, o caminho óptico da radiação através da amostra, as propriedades da amostra e as condições experimentais. [9] [10]

### 3.3.13 Regra de ouro de Fermi

Proposta por Enrico Fermi em 1934, é uma regra na espectroscopia que descreve a probabilidade de transição entre dois estados quânticos de um átomo ou molécula. Esta regra é utilizada para calcular a probabilidade de transição eletrônica entre níveis eletrônicos. [10]

A regra de ouro de Fermi é usada para prever a intensidade de linhas espectrais em espectroscopia. Ela ajuda a explicar o porquê de algumas transições eletrônicas serem permitidas e outras não. Ela é fundamental para entender as propriedades espectroscópicas dos átomos e moléculas. A equação 1 é a regra de ouro de Fermi para a emissão. [10]

$$I_{ab}^n(\omega) = \frac{2\pi a_m \omega^3}{3c\hbar} |\mu_{ab}|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dt \exp\left(\frac{it}{\hbar}(E_{bv} - E_{av} - \hbar\omega) - \frac{d^2 t^2}{2}\right) \prod_j G_j(t) \quad (1)$$

Com  $G(t)$  sendo:

$$G_j(t) = \exp\left[\sum_{j=1}^N S_j \left\{ (1 + 2n_j) \exp(it\omega_j) - (1 + n_j) \exp(-it\omega_j) \right\}\right] \quad (2)$$

onde  $n$  é:

$$n_j = 1/(\exp(\hbar\omega_j/kT) - 1) \quad (3)$$

e  $S$  é o fator de Huang-Rhys:

$$S_j = \frac{\frac{1}{2}M\omega_j^2(\Delta R_j)^2}{\hbar\omega_j} \quad (4)$$

Nas equações 1 a 4 podemos notar certos parâmetros que são de grande importância para a explicação do fenômeno, que são: (i) o  $E_{0i}$  que mostra a diferença de energia entre  $E_{bv}$  e  $E_{av}$ , que é a energia do fônon, (ii)  $d$  que significa a largura na distribuição de energia em torno de  $E_{00}$ , (iii)  $t$  é uma variável de integração, (iv)  $n$  é a probabilidade de ocupação térmica dos modos vibracionais, (v)  $T$  é a temperatura e (vi)  $S$  é o fator Huang. [10]

## 3.4 BIOMOLÉCULAS

Biomoléculas são moléculas orgânicas presentes nos seres vivos, envolvidas em uma ampla gama de processos biológicos e bioquímicos. Elas incluem carboidratos, lipídios, proteínas, ácidos nucleicos e muitas outras moléculas mais complexas, como os hormônios e enzimas. Cada tipo de biomolécula tem sua própria estrutura química e propriedades específicas, que permitem que ela realize funções biológicas distintas. [12]

### 3.4.1 Polímeros

Um polímero é uma macromolécula formada por um grande número de unidades repetitivas chamadas monômeros, que são ligadas por ligações covalentes. As propriedades físicas e químicas dos polímeros dependem dos tipos de monômeros envolvidos, da sequência e orientação das unidades de monômeros e das interações intermoleculares entre as cadeias poliméricas. Os polímeros são muito comuns na natureza, como o DNA e as proteínas, e também podem ser sintetizados artificialmente por meio de reações químicas. A figura 10 é a estrutura de um monômero de PPV, que é um polímero conjugado. [12]

#### Poli(*p*-fenileno vinileno)

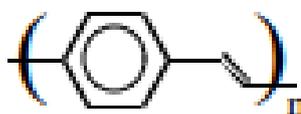


Figura 10: monômero do PPV.

### 3.4.2 Classificação dos polímeros

Os polímeros podem ser classificados de diversas formas, e suas classificações variam dependendo do critério utilizado. Por exemplo, se analisarmos as propriedades térmicas dos polímeros, podemos classificá-los em termorrígidos ou termoplásticos. Um polímero termorrígido não pode ser moldado ou maleável mesmo quando aquecido, enquanto um polímero termoplástico se torna maleável quando aquecido e volta a ficar rígido quando resfriado. [12]

Outro tipo de classificação é baseado nas ligações covalentes presentes em seus monômeros. Se um monômero possui ligações covalentes duplas alternadas com ligações simples, formando um sistema conjugado de elétrons

$\pi$ , ele é chamado de polímero conjugado. Já se ele não possui essa conformação, é chamado de polímero não conjugado. [12]

Existem outros tipos de classificações que são muito utilizados pela indústria e pesquisa. A tabela abaixo, foi adaptada do livro "Introdução a Polímeros", apresenta as principais formas de se classificar os polímeros. [12]

Tabela 1: na tabela acima é mostrada uma tabela de quais são os tipos de classificações de polímeros.

Critério de classificação	Classes dos polímeros
Origem	Natural Sintético
Número de monômeros	Homopolímero Copolímero
Método de preparação	Polímero de adição Polímero de condensação Modificação de outros polímeros
Estrutura química da cadeia	Poli hidrocarboneto Poliamida Poliéster Etc
Encadeamento da cadeia	Cabeça – Cauda Cabeça – Cabeça Cauda – Cauda
Configuração dos átomos na cadeia	Cis Trans
Fusibilidade do polímero	Termoplásticos Termorrígido
Comportamento mecânico	Borracha Plástico Fibra

### 3.5 DOSÍMETROS

Os dosímetros são detectores de radiação ionizante, ou seja, são materiais que por meio de suas propriedades físicas fazem com que seja

possível medir a quantidade de radiação ionizante que chegou ao material. São principalmente usados para medir a quantidade de radiação absorvida por uma pessoa, um objeto ou um ambiente, para fins de controle e monitoração da quantidade de radiação ionizante presente, pois exposição a este tipo de radiação pode ser prejudicial à saúde e ao ambiente, pode alterar propriedades do objeto que teve interação, ou até mesmo produzir mais radiação ionizante. [13]

### 3.5.1 Tipos de dosímetro

Há vários tipos de dosímetros, e o que diferencia um tipo de dosímetro do outro são as propriedades físicas usadas para medir a quantidade de radiação e o tipo de material usado para fazer o dosímetro. Com relação aos materiais podemos dividir em dois grandes grupos os dosímetros inorgânicos, feitos de minerais, como por exemplo uma câmara de ionização, e os dosímetros orgânicos que são feitos de matéria orgânica, como por exemplo um dosímetro polimérico. E com relação às propriedades físicas temos os dosímetros de filme, que ao interagirem com a radiação há uma alteração em sua densidade, os dosímetros termoluminescentes que ao interagirem com a radiação armazenam uma certa quantidade de energia que ao ser aquecido emite luz, os dosímetros eletrônicos que convertem a radiação em sinal elétrico, os dosímetros a gás que ao interagirem com a radiação o gás é ionizado e então uma corrente elétrica é gerada. [13]

### 3.5.2 Dosímetros poliméricos

São dosímetros orgânicos de material polimérico. Eles mudam suas propriedades físicas quando expostos à radiação, permitindo que sejam usados como indicadores de dose. Esses dosímetros são de fácil uso e possuem um baixo custo de produção e são principalmente usados para dosimetria pessoal. [13]

## 3.6 PROGRAMAÇÃO

Programação é o processo de escrever instruções para um computador executar uma tarefa específica. Isso envolve a criação de um algoritmo, ou seja,

uma série de instruções passo a passo, que descreve a solução para um problema. As instruções são escritas em uma linguagem de programação que é compreensível tanto pelo programador quanto pelo computador. [14]

Existem diversas linguagens de programação, cada uma com sua própria sintaxe, regras e funcionalidades. Algumas das linguagens de programação mais populares incluem SQL, Python, C++ e JavaScript. [14]

### 3.6.1 Python

É uma linguagem de programação criada por Guido van Rossum em 1991 e é amplamente utilizada em todo o mundo para desenvolvimento de software, análise de dados, inteligência artificial, automação de tarefas, entre outras aplicações. [15]

Python é uma linguagem de programação versátil, com uma grande biblioteca padrão e uma comunidade ativa que cria e mantém diversas bibliotecas de terceiros para facilitar os desenvolvimentos de softwares. [15]

### 3.6.2 Simulação

Simulação é uma técnica computacional que permite modelar o comportamento de sistemas e processos do mundo real, com o objetivo de prever seu desempenho em condições diferentes e avaliar os efeitos de mudanças em seu funcionamento. [16]

## 4. METODOLOGIA

Neste trabalho foi desenvolvido um aplicativo (software) para simular espectros de emissão de materiais semicondutores emissores de luz, resolvendo de forma computacional a equação da regra de ouro de Fermi para emissão, equações 1 a 4. Também foi calculado o tempo de degradação do polímero MEH-PPV (poli(2-metóxi-5-(2'-etilhexilóxi)-1,4-fenileno vinileno) que é um derivado do PPV (figura 10) em função da dose irradiada no mesmo.

### 4.1 CRIAÇÃO DO PROGRAMA

O programa foi criado com base nos seguintes passos:

1. Definição de um objetivo claro: criação de um software com uma GUI e que seja capaz de calcular as equações 1 a 4 e apresentar de forma gráfica o resultado;
2. Criação do código para cálculo das equações 1 a 4, com entrada de dados pré estabelecidos;
3. Criação de um código que organize o resultado dos cálculos em tabelas em ASCII;
4. Ampliação do código para que seja possível baixar a tabela de dados em um arquivo txt;
5. Criação de uma GUI que possua botões, textos informativos, entrada de dados e que consiga abrir arquivos.
6. Junção do código da GUI com o código ampliado do cálculo das equações, criação do gráfico e o de baixar arquivos.

Para que fosse possível a criação do programa, foram usadas algumas bibliotecas. Essas bibliotecas foram:

- Matplotlib.pyplot para serem feitos os gráficos gerados;
- Numpy, para criação de tabelas, vetores, matrizes, e manipulação de arquivos;
- Os para abertura de arquivos;
- Scipy e Sympy para cálculo da equação 1, 2, 3 e 4;
- Tkinter para a criação da interface gráfica.

Para uso do aplicativo foi seguido os seguintes passos: (i) inicia-se o aplicativo, (ii) insere os valores solicitados mostrado na imagem abaixo (iii) escolhe um gráfico que deseja observar, geralmente obtido a partir de um experimento de fotoluminescência, caso deseje abrir mais de um gráfico eles serão sobrepostos. É possível abrir um gráfico a partir de um arquivo txt, baixar dois arquivos txt contendo a tabela de dados que foi usada para calcular o gráfico e os dados de entrada informados. Pode-se abrir o manual do aplicativo pelo aplicativo. Informações mais detalhadas sobre como usar o aplicativo estão presentes no manual do mesmo, que está no anexo deste trabalho. A Figura abaixo mostra um print da tela inicial do programa.



Figura 11: Print da tela inicial do software.

## 4.2 PRODUÇÃO DO FILME DE MEH-PPV

Para produção do filme foi de MEH-PPV, foi diluído um pó que continha o MEH-PPV em clorofórmio na concentração de 3,3g/ml, em seguida gotejado essa mistura em uma placa de vidro que estava dentro de um *spinner* caseiro, e então ligado o spinner a fim de espalhar de forma uniforme a mistura no vidro para que o filme se tornasse o mais homogêneo possível. A figura 12 representa a estrutura química de um monômero do MEH-PPV e a figura 13 são as amostras utilizadas neste trabalho, nela há amostras antes e após a irradiação pelo laser azul de 408nm.

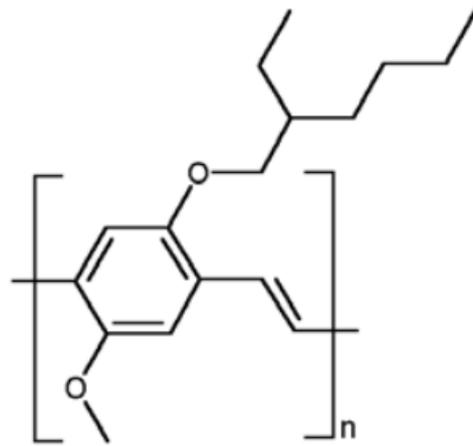


Figura 12: Estrutura química de um monômero do MEH-PPV



Figura 13: Amostras de MEH-PPV feitas e utilizadas.

#### 4.3 ARRANJO ÓPTICO PARA ANÁLISE DO MEH-PPV

Para medição da degradação do MEH-PPV foi montado o seguinte arranjo óptico, mostrado nas figuras 14 e 15 abaixo.

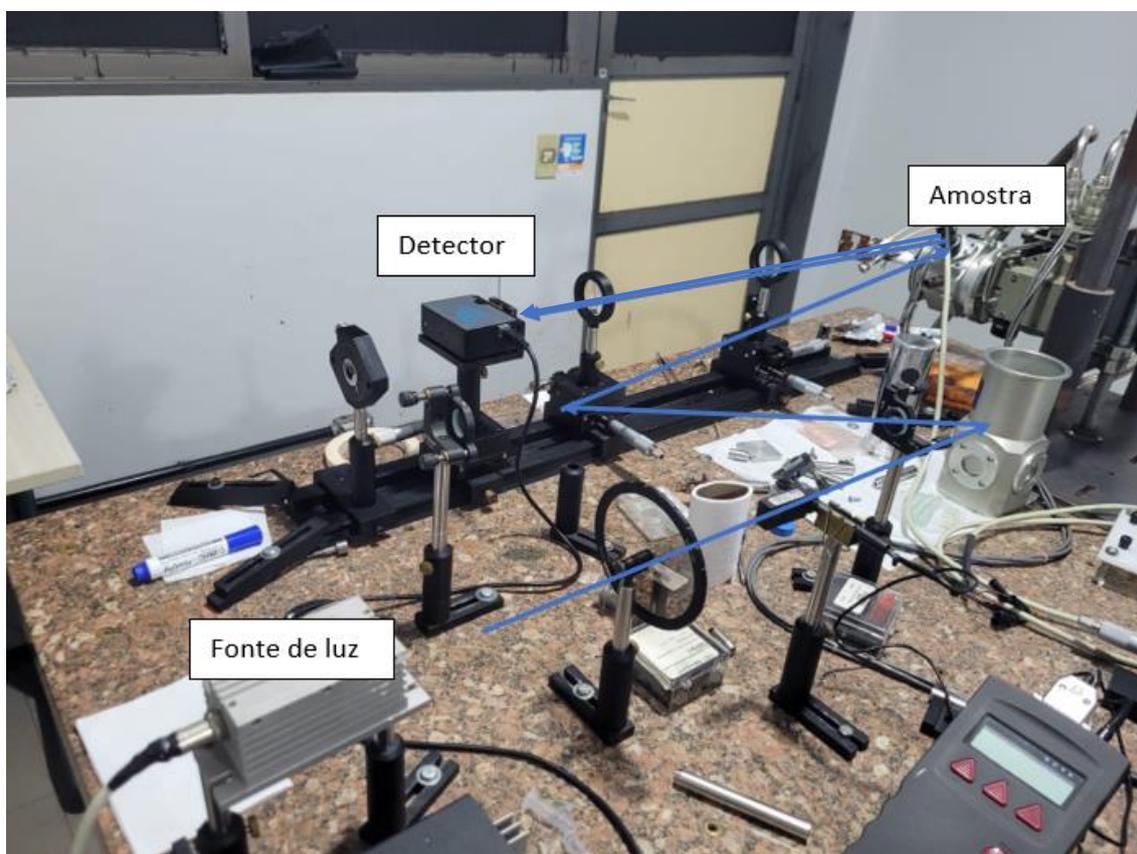


Figura 14: Caminho óptico utilizado para a análise do MEH-PPV, onde o caminho percorrido pela luz está marcado pelas setas azuis.

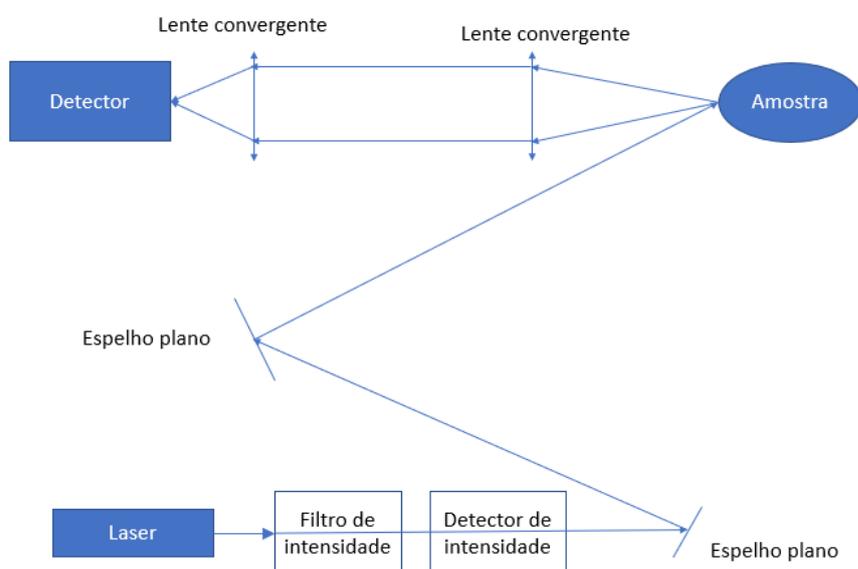


Figura 15: Esquema do caminho óptico utilizado para análise do MEH-PPV

O laser usado para medição é um laser monocromático com emissão de 408 nm, os espelhos usados foram espelhos planos e seu material é alumínio, pois o alumínio é um bom refletor para a faixa do visível, as lentes são convergentes seu material de quartzo, pois não absorvem a radiação eletromagnética na faixa do visível, com foco de 150 mm a lente 1 e 200 mm a lente 2, e o detector usado foi o espectrômetro ocean optics 2000.

## 5. RESULTADOS

### 5.1 VALIDAÇÃO DO PROGRAMA

Para validação do software utilizamos o espectro de emissão do PPV já estudados e cedidos pelo professor Dr. Alexandre Marletta, a fim de servir como modelo de validação do aplicativo criado. Sendo assim, se a resposta do programa for igual aos espectros já estudados temos uma confirmação que o código do programa está correto na solução das equações 1 a 4.

#### 5.1.1 Comparação com a forma de linha do PPV

A forma de linha da PL (fotoluminescência) do PPV possui certas características que o tornam interessante a fim de validação do software desenvolvido neste trabalho ela possui um pico bem definido em  $E_{00}$ , possui dois picos se somando em  $E_{01}$  com  $E_{02}$ , veja figura abaixo. Com isso podemos observar se nosso resultado é capaz de replicar a forma de linha do PPV, e o espectro de PL de cada modo vibracional de forma que ao se somarem simulem os dados experimentais.

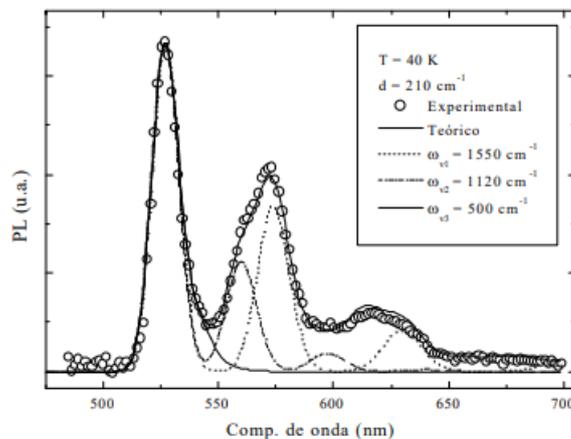


Figura 16: Forma de linha do PPV obtida a 40 K, com pico de emissão 0:0 em 521 nm, e fônons 0:1, 0:2 e 0,3 com energias de 500  $\text{cm}^{-1}$ , 1120  $\text{cm}^{-1}$  e 1550  $\text{cm}^{-1}$ , com pesos de 0.15, 0.4 e 0.65 respectivamente. Cedido pelo Dr. Alexandre Marletta.

No gráfico acima podemos observar que a curva teórica é formada pela soma das curvas separadas dos três fônons. Como esperado, os gráficos foram semelhantes, veja a figura 17 abaixo obtida a partir do software desenvolvido neste trabalho, possuindo mesmos picos e simetrias. Portanto, podemos afirmar

que o programa desenvolvido está correto em sua implementação e pode ser usado para caracterização de espectros de emissão.

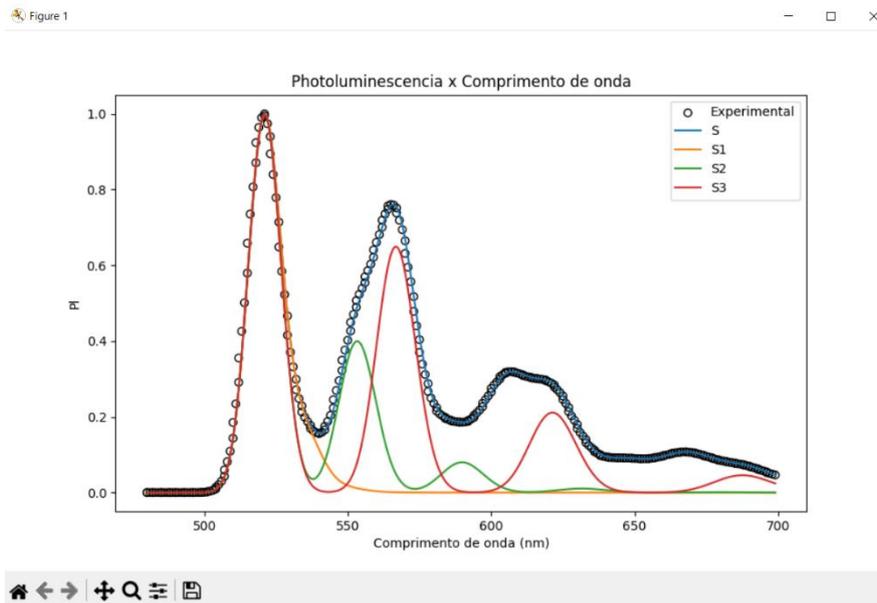


Figura 17: Forma de linha do PPV feita pelo software desenvolvido com os dados de entrada:  $T = 40$  K, com  $E_{00} = 521$  nm, e  $E_{01}$ ,  $E_{02}$  e  $E_{03}$  com energias de  $500$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $1120$   $\text{cm}^{-1}$  e  $1550$   $\text{cm}^{-1}$ , com  $S$  de  $0.15$ ,  $0.4$  e  $0.65$  respectivamente e  $d = 210$   $\text{cm}^{-1}$ .

### 5.1.2 Variação da temperatura (T)

O programa deve satisfazer a regra de variação da temperatura que nos diz que quanto maior for a temperatura, maior será a agitação das moléculas do material, como é mostrado na equação 3. Com isso irão surgir picos de maior energia e haverá uma alteração da intensidade da PL, pois os elétrons irão perder mais energia por relaxação, trocando momento com o material. A figura 18 é um exemplo de como a variação da temperatura influencia na forma de linha de um material

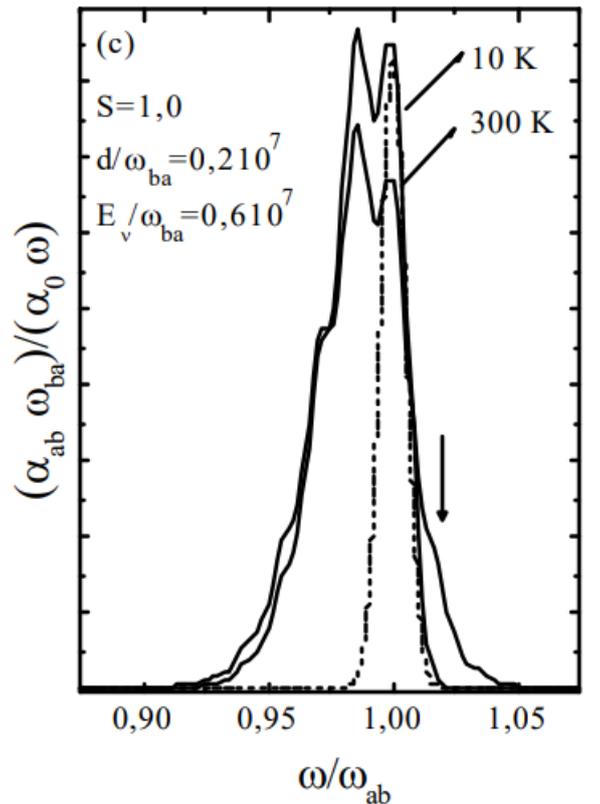


Figura 18: Gráfico que mostra que a intensidade da PL, diminui com o aumento da temperatura. Cedido pelo Dr. Alexandre Marletta.

No gráfico acima podemos observar que com o aumento da temperatura houve uma diminuição da intensidade da PL e um aumento do efeito acoplamento elétron-modo vibracional, na figura 18 acima. Os gráficos mostraram semelhanças no aumento da contribuição do acoplamento elétron-modo vibracional para a PL, diminuição do pico de 0:0 e o surgimento de um novo pico à esquerda do pico 0:0, que indica que um houve uma emissão mais energética vindo do fônon 1:0, veja figura abaixo. Com estes indícios podemos afirmar que o software é capaz de reproduzir e interpretar efeitos termodinâmicos causados pela variação da temperatura do material.

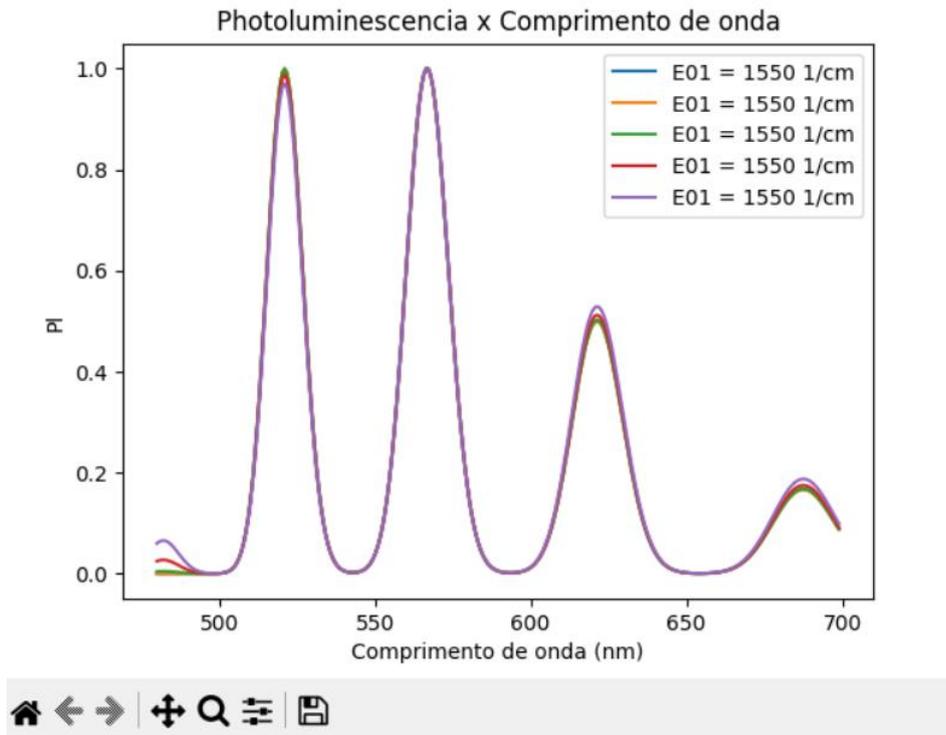


Figura 19: Gráfico feito pelo software desenvolvido com os dados de entrada: T variando de 10k até 410k com variação de 100K, onde a curva de T = 10k é a curva em azul e a curva de T = 410K é a roxa, com E00 em 521 nm,, E01 de 1550  $\text{cm}^{-1}$ , S = 1, e d = 210  $\text{cm}^{-1}$ .

### 5.1.3 Variação da energia dissipada pelo modo vibracional (S)

O programa deve satisfazer a regra de variação da energia dissipada através da interação do éxciton com as moléculas ao redor dele, através do fator de Huang-Rhys. Essa regra nos diz que quanto maior for a energia dissipada pelo modo vibracional, maior será sua intensidade na forma de linha da PL se comparada com o pico 0:0. A figura 20 é um exemplo de como a variação do modo vibracional da molécula gap influência na forma de linha de um material

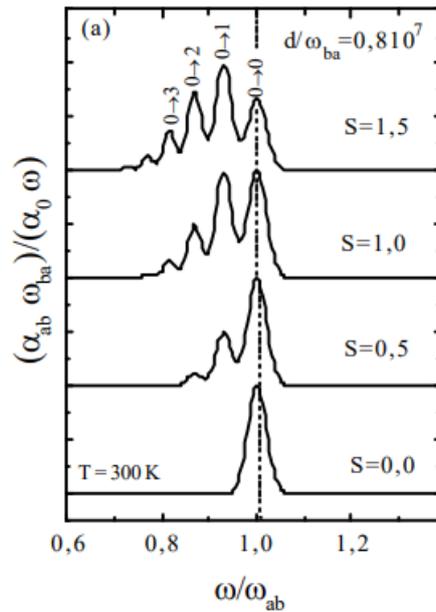


Figura 20: Gráfico que mostra a influência da energia dissipada pelo fônon nos gráficos de PI do material. Cedido pelo Dr. Alexandre Marletta.

Como podemos observar pelo gráfico acima quanto maior for o  $S$ , maior será a influência do modo vibracional na PL, neste exemplo foi variado a energia dissipada pelo fônon  $0:1$ , quando  $S$  possui peso  $0$  há apenas o pico de emissão  $0:0$ , porém conforme aumentamos  $S$ , é aumentada a energia dissipada pelo fônon. A figura 21 são os gráficos feitos pelo software desenvolvido neste trabalho, que foi feito a fim de comparação com o gráfico da figura acima.

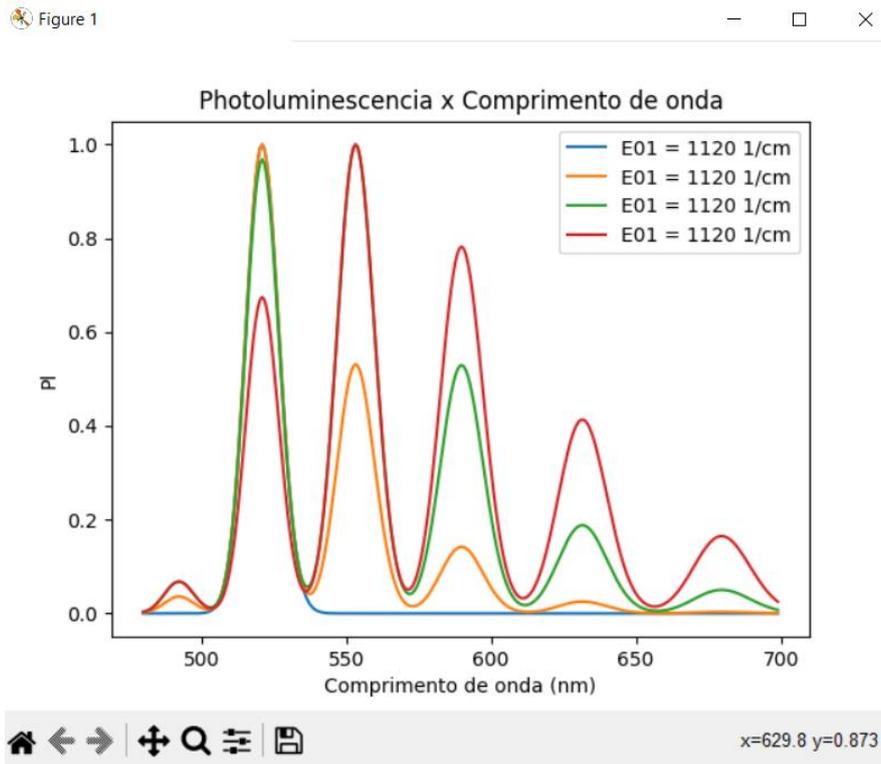


Figura 21: Gráfico feito pelo software desenvolvido com os dados de entrada:  $T = 300$  K, com  $E_{00} = 521$  nm, e  $E_{01} = 1550$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $S$  variando de 0 a 1.5 de variação de 0.5, onde a curva  $S = 0$  é a curva em azul e a curva  $S = 1.5$  é a vermelha e  $d = 210$   $\text{cm}^{-1}$ .

Os gráficos das figuras 20 e 21 possuem as mesmas características que mostram que com o aumento de  $S$  há um aumento na energia dissipada, com isso um aumento na intensidade do fônon 0:1. Após compararmos os dois gráficos podemos afirmar que o software é capaz de reproduzir a influência da variação da dissipação da energia através da interação do éxciton com as moléculas ao seu redor.

#### 5.1.4 Variação em torno da energia média do gap ( $d$ )

Para o teste de variação da energia média do gap devemos variar o parâmetro  $d$ . A variação de  $d$  indica a quantidade de diferentes emissões 0:0 que o material possui. Podemos usar como exemplo para entender melhor essas diferentes emissões um polímero conjugado com vários graus de conjugações diferentes, sendo os de maior grau os  $n_1$ ,  $n_2$  e  $n_3$ . Essas conjugações estão dispostas por toda a molécula de forma que elas estão longe uma das outras. Ao excitarmos estes polímeros, serão formados éxcitons nas ligações  $\pi$ . Os éxcitons irão migrar até a região mais próxima com maior grau de conjugação,

visto que quanto maior for o grau de conjugação menor será a energia do gap entre a banda de condução e a banda de valência e, então, o par elétron-buraco irá se recombinar emitindo um fóton. Terão elétrons decaindo com um certo peso pelo ramo n1, outros por n2 e outros por n3, por exemplo. Isso irá causar uma pequena diferença nas energias dos fótons emitidos, criando então uma energia de gap médio,  $E_{00}$  médio. A figura 22 mostra como o par elétrons-buraco se recombina em uma parte do polímero, indo para a região de maior conjugação e a figura 23 é um exemplo de como a variação da energia média do gap influencia na forma de linha de um material.

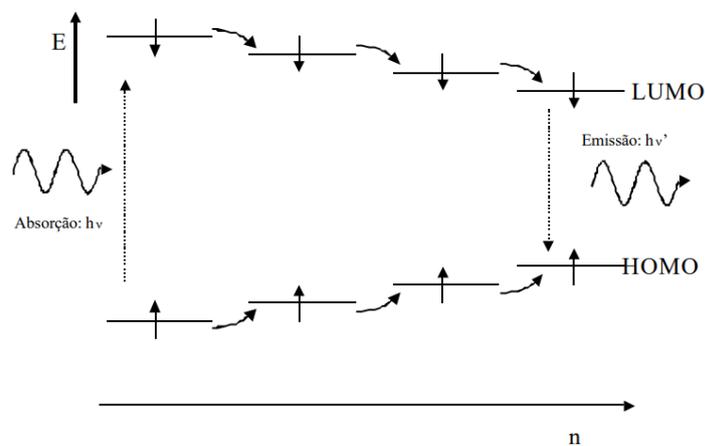


Figura 22: esta figura exemplifica o caminho do éxciton, desde a absorção de um fóton pelo elétron indo da banda HOMO para a banda LUMO, até a emissão de um fóton pelo elétron, indo da banda LUMO para a banda HOMO. Cedido pelo Dr. Alexandre Marletta.

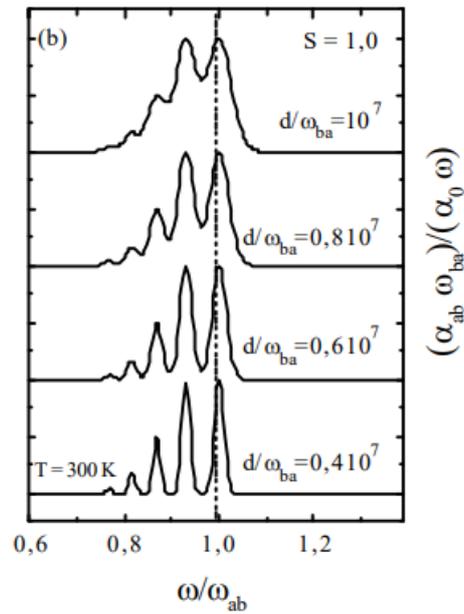


Figura 23: gráfico exemplificando a influência da variação do gap médio na PI. Cedido pelo Dr. Alexandre Marletta.

Como podemos observar no gráfico acima a variação do  $d$ , causa um alargamento das gaussianas formadas, perdendo definição no gráfico. Este resultado é reproduzido e mostrado na figura 24 logo abaixo. Podemos ver que com o aumento do  $d$  houve um alargamento da curva de emissão, o que era esperado, visto que o aumento do  $d$  indica uma flutuação maior em torno do valor médio de  $E_{00}$ , alargando os picos.

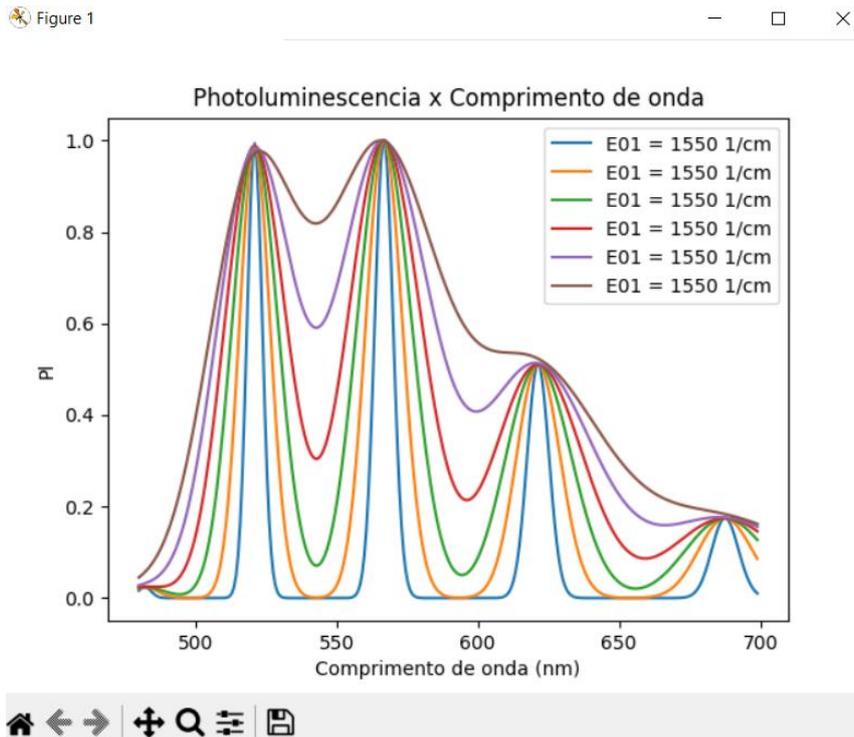


Figura 24: Gráfico feito pelo software desenvolvido com os dados de entrada:  $T = 300 \text{ K}$ , com  $E00 = 521 \text{ nm}$ ,  $E01 = 1550 \text{ cm}^{-1}$ ,  $d$  variando de  $100$  a  $600 \text{ cm}^{-1}$ , sendo a de  $100 \text{ cm}^{-1}$  a curva em azul e a de  $600 \text{ cm}^{-1}$  a em marrom.

## 5.2 DEGRADAÇÃO DO MEH-PPV

A degradação do MEH-PPV pode ser observada com a irradiação constante da amostra por um laser. Essa degradação depende da dose, energia absorvida pelo material e, por sua vez, a dose depende da potência incidida na amostra e a quantidade de tempo que ela foi irradiada. Para ser medida sua degradação foi medido a variação do espectro de PL em função do tempo para quatro potências diferentes numa mesma amostra. Essas medidas foram feitas para três amostras a fim de se encontrar o padrão de sua degradação para cada potência.

Foi gerado um espectro a cada segundo durante quinze segundos para cada potência gerando um total de 900 espectros a cada medição. O tempo de integração do espectro foi de  $400 \text{ ms}$  e não foram feitas médias. Os espectros foram medidos através do experimento mostrado nas figuras 14 e 15 e para a variação da potência foi usado um filtro de potência.

Para se encontrar a energia absorvida, dose, por um material deve-se fazer a seguinte conta:

$$Dose = Potência \times Tempo \quad (5)$$

Os valores encontrados de dose entregue ao material para as potências usadas são apresentados na tabela 2.

Tabela 2: Tabela que relaciona a dose com a potência emitida do laser.

Numeração da potência	Potência (mW)	Dose (mW.s)
1	130,5 ± 0,5	234900 ± 900
2	114,5 ± 0,5	206100 ± 900
3	86,5 ± 0,5	155700 ± 900
4	67,8 ± 0,3	122040 ± 900

Foi feita a integral de cada espectro emitido pelo material, a fim de se observar a degradação do MEH-PPV, e feito um gráfico do resultado da integral do espectro, ou seja, a intensidade total de emissão, em função do número de espectros obtidos, ficando da seguinte forma para cada gráfico presente nas figuras 25 a, b, c, d abaixo.

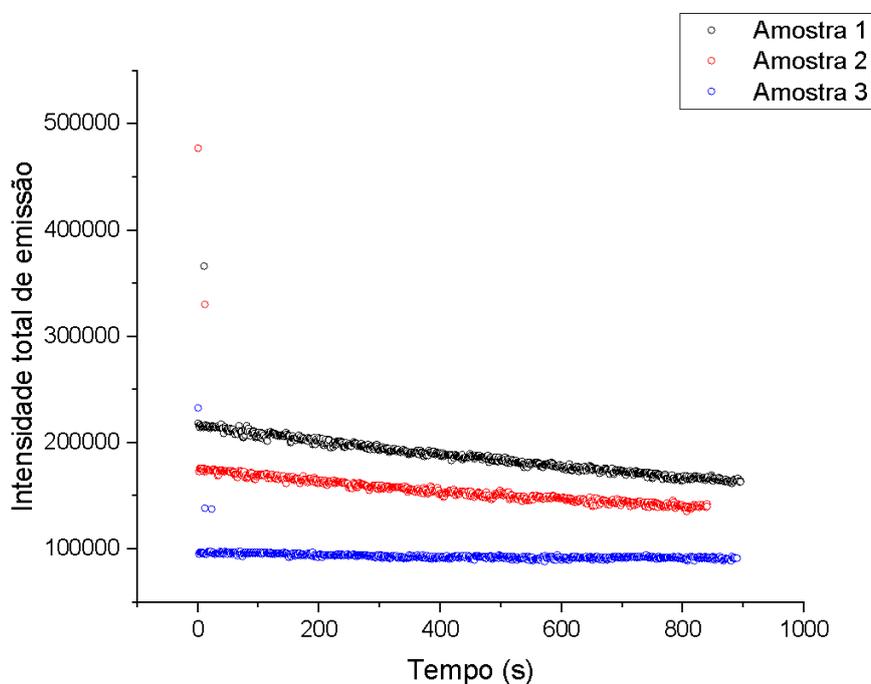


Figura 25a: Gráficos da degradação do material, para a potência 1.

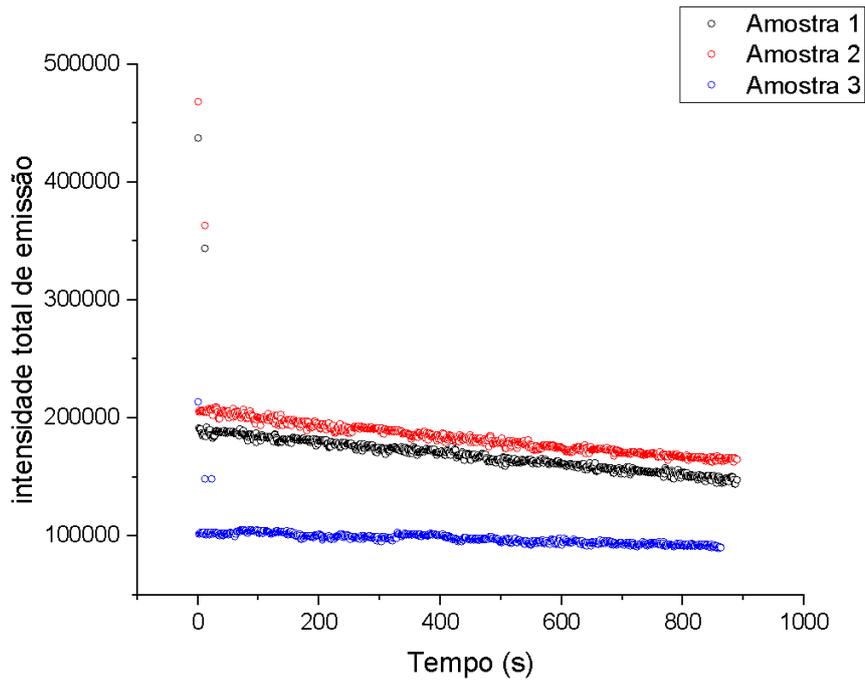


Figura 25b: Gráficos da degradação do material, para a potência 2.

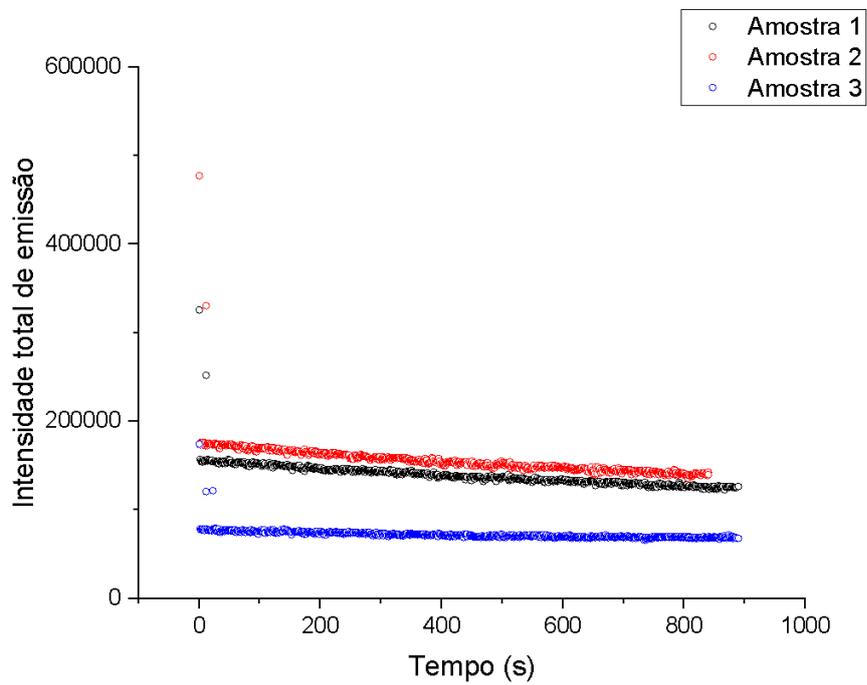


Figura 25c: Gráficos da degradação do material, para a potência 3.

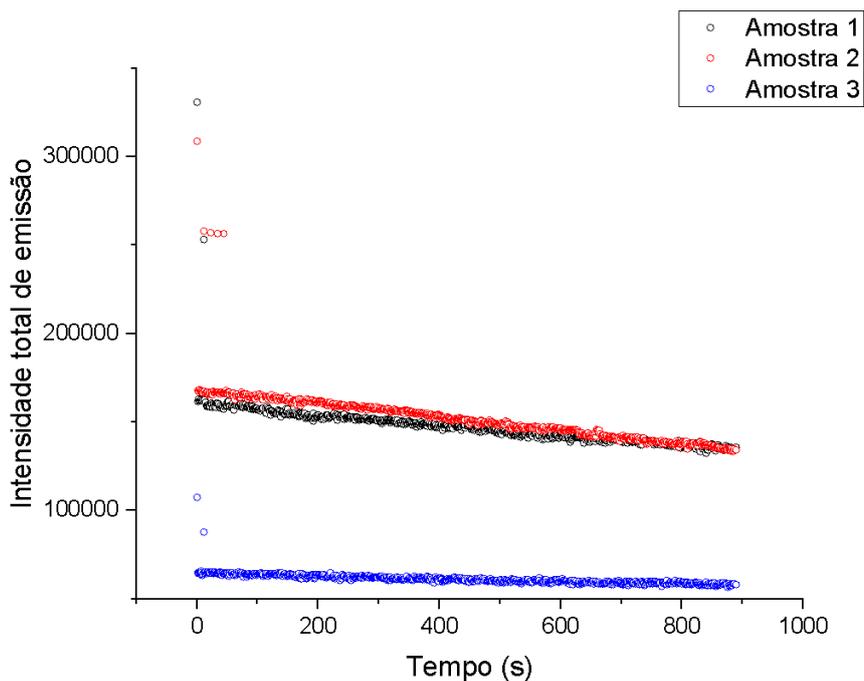


Figura 25d: Gráficos da degradação do material, para a potência 4.

Os gráficos acima (figs. 25a, b, c, d) nos mostram que a degradação do MEH-PPV é rápida nos primeiros 20 segundos se comparada com a degradação após os 20 primeiros segundos, que possui uma diminuição da intensidade monotonicamente até atingir um nível constante. Para saber se o MEH-PPV é um bom dosímetro devemos observar se seu espectro se altera com o tempo, pois com ele podemos observar se houve alguma mudança nas propriedades físicas do material. Na figura 26, nos mostra que a intensidade do espectro diminui com o tempo irradiado, que é o esperado segundo o gráfico de degradação presente na figura 25, mas além da queda da intensidade podemos notar um deslocamento para o azul do espectro e um aumento da energia dissipada pelo acoplamento eletro-fônon, pois a diferença de altura entre os picos foram alteradas. Essa alteração nos espectros leva a uma alteração na forma de linha do MEH-PPV e, com o software desenvolvido, é possível quantificar essa alteração comparando o gráfico experimental com o teórico, ajustando os dados de entrada para a energia dissipada de cada modo vibracional (S1, S2 e S3) e a energia do pico  $0 \rightarrow 0$  ( $E_{00}$ ).

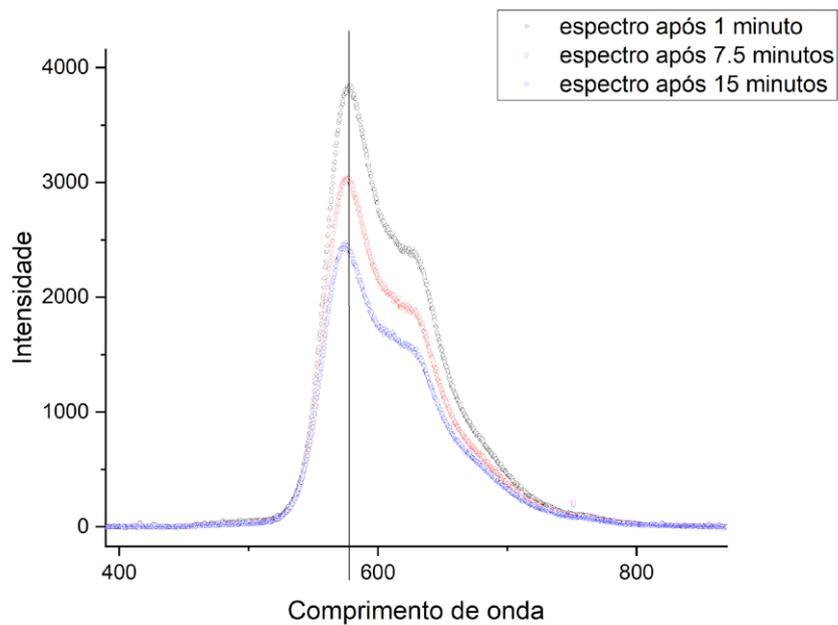


Figura 26: espectros do MEH-PPV da 1ª amostra após certo tempo irradiado com um laser azul de 408 nm na potência 1.

Para o espectro após 1 minuto de irradiação obtivemos os seguintes dados listados na figura 27 e a figura 28 mostra o ajuste teórico.

Figure 1

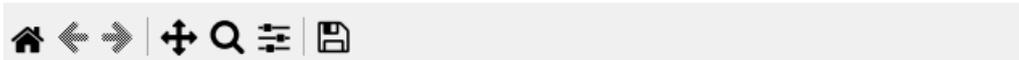
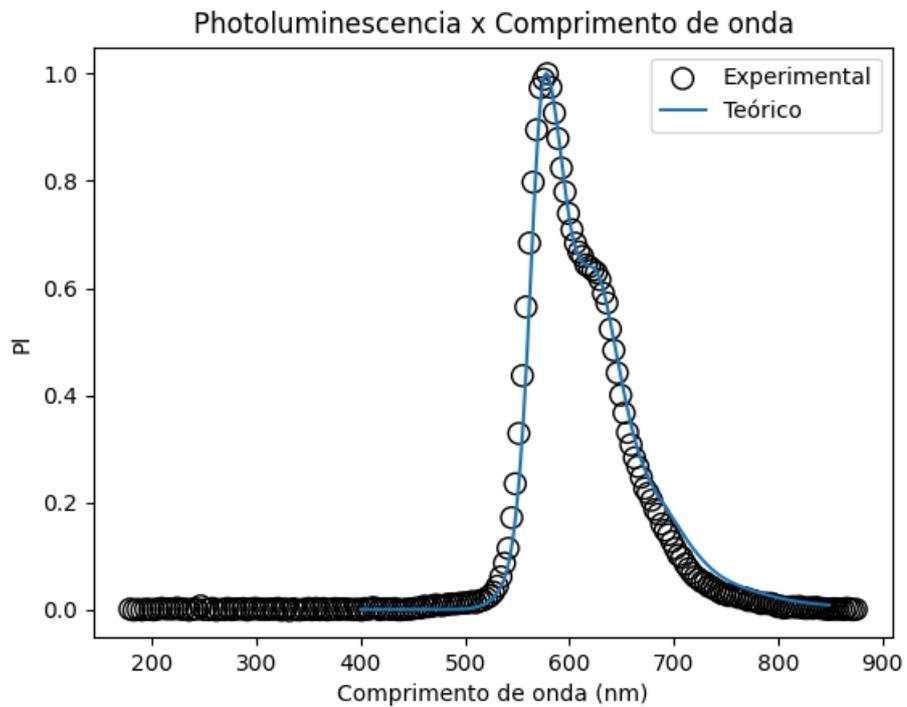


Figura 27: Forma linha do MEH-PPV após 1 minuto de irradiação com o laser azul de 408 nm, juntamente com a Forma de linha teórica calculada pelo software desenvolvido.

Os dados de entrada para a obtenção desse gráfico teórico foram:

The screenshot shows the "Regra de Ouro de Fermi para emissão" software interface. It features a grid of input fields for various parameters. The "Comprimento de onda inicial (nm)" is set to 400 and "Comprimento de onda final (nm)" is set to 850. The energy levels are defined as E00 (573 nm), E01 (500 1/cm), E02 (1120 1/cm), and E03 (1550 1/cm). The dipole moments are S1 (0.55), S2 (0.19), and S3 (0.35). The temperature T is set to 300 K. Below the input fields are several buttons for generating individual plots for each parameter and a "Gráfico de S" button. At the bottom, there is a field for the file name "min\_Subt4\_\_170\_\_2705" and a "Download do arquivo" button.

Figura 28: Dados de entrada para a criação da forma de linha teórica do MEH-PPV após 1 minuto de irradiação pelo laser azul de 408nm.

Para o espectro após 7,5 minutos de irradiação obtivemos os seguintes dados listados na figura 29 e a figura 30 mostra o ajuste teórico.

Figure 1

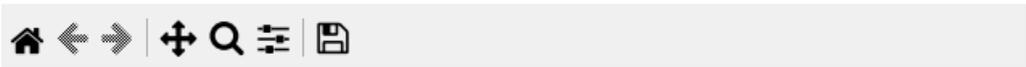
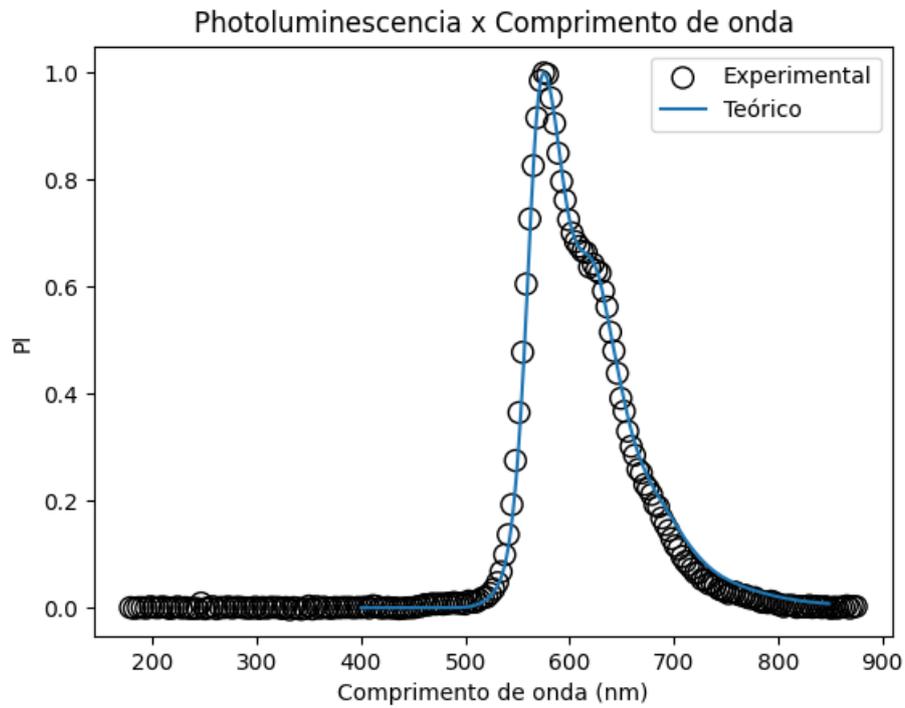


Figura 29: Forma linha do MEH-PPV após 7,5 minutos de irradiação com o laser azul de 408 nm, juntamente com a Forma de linha teórica calculada pelo software desenvolvido.

Os dados de entrada para a obtenção desse gráfico teórico foram:

Forma de linha da emissão teórica

Regra de Ouro de Fermi para emissão

Comprimento de onda inicial (nm): 400      Comprimento de onda final (nm): 850

E00 (nm): 570      d (1/cm): 310      T (K): 300

E01 (1/cm): 500      E02 (1/cm): 1120      E03 (1/cm): 1550

S1: 0.59      S2: 0.19      S3: 0.35

Gráfico de E00      Gráfico de S1      Gráfico de S2

Gráfico de S3      Gráfico de S1S2      Gráfico de S1S3

Gráfico de S2S3      Gráfico de S

Digite o nome do arquivo: min\_Subt4\_464\_2999      Gráfico do arquivo

Nome do arquivo do programa:      Download do arquivo      Manual

Figura 30: Dados de entrada para a criação da forma de linha teórica do MEH-PPV após 7,5 minuto de irradiação pelo laser azul de 408nm.

Para o espectro após 15 minutos de irradiação obtivemos os seguintes dados listados na figura 31 e a figura 32 mostra o ajuste teórico.

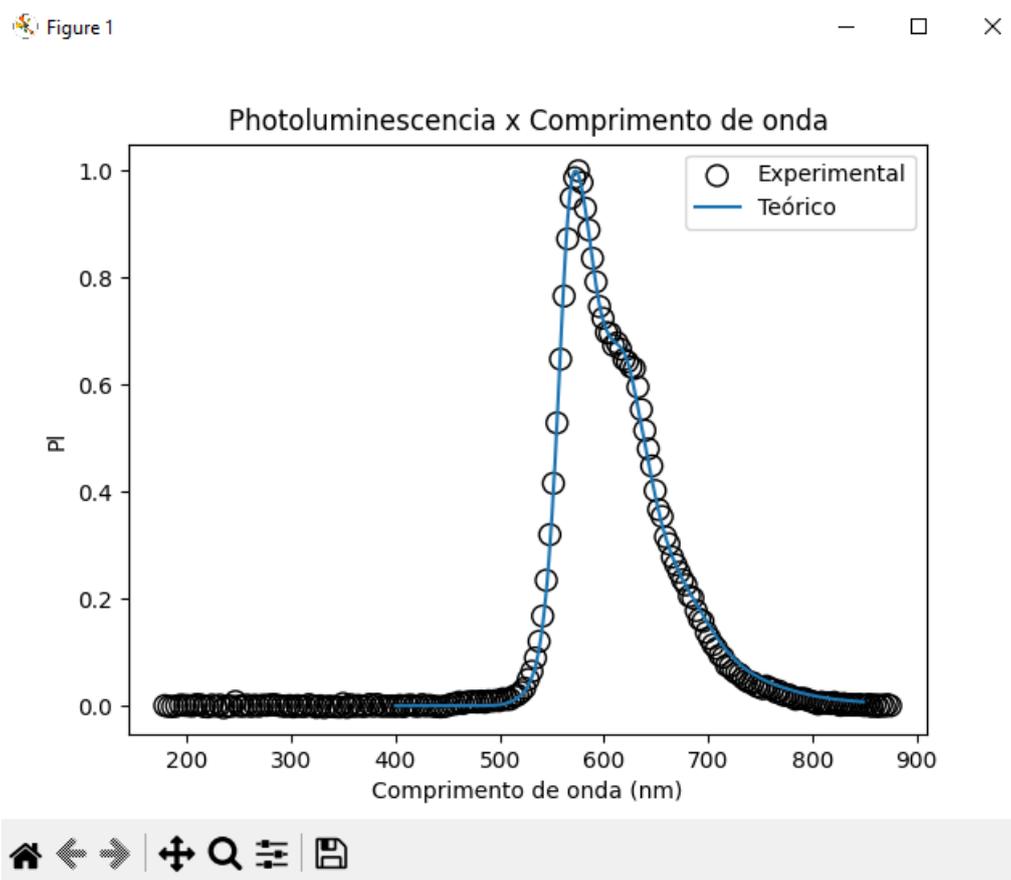


Figura 31: Forma linha do MEH-PPV após 15 minutos de irradiação com o laser azul de 408 nm, juntamente com a Forma de linha teórica calculada pelo software desenvolvido.

Os dados de entrada para a obtenção desse gráfico teórico foram:

The screenshot shows a software window titled "Regra de Ouro de Fermi para emissão" with the following input fields and buttons:

Parameter	Value
Comprimento de onda inicial (nm)	400
Comprimento de onda final (nm)	850
E00 (nm)	567
d (1/cm)	310
T (K)	300
E01 (1/cm)	500
E02 (1/cm)	1120
E03 (1/cm)	1550
S1	0.60
S2	0.2
S3	0.35

Buttons available: Gráfico de E00, Gráfico de S1, Gráfico de S2, Gráfico de S3, Gráfico de S1S2, Gráfico de S2S3, Gráfico de S1S3, Gráfico de S, Gráfico do arquivo, Download do arquivo, Manual.

File name field: min\_Subt4\_904\_3439

Program file name field: (empty)

Figura 32: Dados de entrada para a criação da forma de linha teórica do MEH-PPV após 15 minutos de irradiação pelo laser azul de 408nm.

Como relatado acima, houve mudança na forma de linha de cada espectro. Essas mudanças foram quantizadas pelo software através da comparação entre as formas de linha experimental e teórica de cada espectro. As mudanças que ocorreram foram um aumento da energia E00 e um aumento da energia dissipada pelo modo vibracional S1 e S2. Estes parâmetros estão associados aos modos vibracionais 500 e 1120 1/cm respectivamente. Isso indica que a parte da molécula de MEH-PPV mais afetada é a ligação C-H junto com a ligação C-C fora do plano do anel da figura 12 para a energia de 500 1/cm e para 1120 1/cm é a ligação C-H do anel no plano da figura 12.

## 6. CONCLUSÃO

O software desenvolvido neste trabalho possui a capacidade de calcular a forma de linha de qualquer material que emite luz por vias teóricas. O software tem como principais usos o de prever as formas de linhas de uma amostra verificando alterações em suas estruturas, que pode auxiliar no entendimento e planejamento de alterações na produção de novas amostras. Entender as modificações ocorridas no material causadas por fenômenos físicos ou químicos, como por exemplo a variação da temperatura, variação da energia média de gap e variação da energia dissipada pelo acoplamento elétron-fônon. Portanto, o software pode ser utilizado para a caracterização de materiais emissores de luz, dentro da aproximação de pequenas oscilações e sistemas isolados.

Como foi observado para o MEH-PPV sua degradação com o tempo, e essa degradação altera sua forma de linha, sabendo disto o MEH-PPV pode ser usado como um dosímetro para radiação na faixa da luz azul e UV próximo, comparando sua forma de linha antes de ser irradiado e após ser irradiado. O MEH-PPV pode ser usado como dosímetro para tratamentos de fototerapia, que são tratamentos que expõem o paciente a uma luz de faixa específica e intensidade específica também. Esse tratamento é usado para tratar a icterícia neonatal (amarelão) decompondo a bilirrubina, por dentistas quando há a necessidade de curar o material colocado no dente, no cross-link usado para enrijecer a córnea com o auxílio da riboflavina (vitamina B2) e prevenir o avanço da ceratocone. Estes são exemplos da aplicação do software a ser usado para identificar mudanças estruturais dos sistemas luminescentes de materiais com diversas aplicações através da análise da forma de linha de emissão.

## **7. AGRADECIMENTOS**

Gostaria de expressar meus sinceros agradecimentos a todos que me ajudaram durante a realização deste trabalho e durante a graduação. Primeiramente gostaria de agradecer a Deus pela minha vida e por me ajudar a passar e superar todos os obstáculos encontrados durante o curso. Agradeço aos meus pais Gilberto e Simone e toda minha família por me apoiarem em todas as minhas decisões e por sempre estarem comigo em momentos difíceis e me ajudar a superá-los. Agradeço também ao professor Dr. Alexandre Marletta por me guiar neste trabalho e me ensinar o que é ser um físico. Agradeço ao doutorando Bruno Zanatta por me ensinar as técnicas usadas no laboratório de óptica e no laboratório de química para que fosse possível a execução deste trabalho. Agradeço aos professores que fizeram parte da minha graduação e me ajudaram a me tornar um físico médico. Agradeço aos meus amigos que me apoiarem durante o curso, por poder contar com eles sempre que possível, por me ajudarem a superar momentos difíceis. Agradeço a UFU por todo o apoio e oportunidades que me agraciaram durante a graduação.

## 8. BIBLIOGRAFIA

- [1]. Nicholas C. Thomas. The early history of Spectroscopy. Journal of Chemical Education. Vol 66 – 1991
- [2]. Drake, Gordon W. F. Principles of Modern Atomic Science
- [3]. Taylor, John R. Zafiratos, Chris D. Modern Physics for Scientists and Engineers
- [4]. Peter W. Atkins e Ronald S. Friedma. Molecular Quantum Mechanics
- [5]. CHANG, Raymond. Química geral, Grupo A, 2010
- [6]. NUSSENZVEIG, Herch M. Curso de Física Básica. Blucher, 2014
- [7]. Griffiths, David J. Introduction to Electrodynamics
- [8]. OKUNO, E; YOSHIMURA, E. Física das Radiações.
- [9]. Donald L. Pavia, Gary M. Lampman, George S. Kriz e James A. Vyvyan Introduction to Spectroscopy
- [10]. Ian Fleming e Dudley Williams. Spectroscopic Methods in Organic Chemistry, 7<sup>o</sup> edição. 2019
- [11]. Lin, S.H. Spectral band shape of absorption and emission of molecules in dense media, Theoret. Chim. Acta (Berl.) 10, 301 (1968).
- [12]. Eloisa Biasotto Mano e Luís Cláudio Mendes Introdução a polímeros, 2<sup>o</sup> edição
- [13]. Knoll, Glenn F. Radiation Detection and Measurement
- [14]. PETZOLD, Charles. Code: The Hidden Language of Computer Hardware and Software. 2000.
- [15]. PYTHON SOFTWARE FOUNDATION. Python, 2022. Página de documentação. Disponível em: <https://www.python.org/doc/>
- [16]. VanderPlas, Jake Python for Data Science Handbook
- [17]. Greenham, N.C.; Friend, R.H. Quantum Theory of Solids, ed. R.E. Peierls, Academic Press Inc., Solid St. Phys. 49, 1 (1995).
- [18]. Harris, C.R., Millman, K.J., van der Walt, S.J. et al. Array programming with NumPy. Disponível em: <https://numpy.org/doc/stable/>

[19]. Hunter, J. D. Matplotlib: A Graphics Environment, Computing in Science & Engineering. Disponível em: <https://matplotlib.org/stable/tutorials/introductory/pyplot.html>

[20]. Marletta, Alexandre. PROPRIEDADES ÓPTICAS DE SEMICONDUTORES ORGÂNICOS À BASE DE POLÍMEROS EMISSORES DE LUZ. 2001

[21]. Pauli Virtanen, Ralf Gommers, Travis E. Oliphant, Matt Haberland, Tyler Reddy, David Cournapeau, Evgeni Burovski, Pearu Peterson, Warren Weckesser, Jonathan Bright, Stéfan J. van der Walt, Matthew Brett, Joshua Wilson, K. Jarrod Millman, Nikolay Mayorov, Andrew R. J. Nelson, Eric Jones, Robert Kern, Eric Larson, CJ Carey, İlhan Polat, Yu Feng, Eric W. Moore, Jake VanderPlas, Denis Laxalde, Josef Perktold, Robert Cimrman, Ian Henriksen, E.A. Quintero, Charles R Harris, Anne M. Archibald, Antônio H. Ribeiro, Fabian Pedregosa, Paul van Mulbregt, and SciPy 1.0 Contributors. (2020) SciPy 1.0: Fundamental Algorithms for Scientific Computing in Python. Disponível em: <https://docs.scipy.org/doc/scipy/>.

[22]. Rezende. S.M. A Física de materiais e dispositivos eletrônicos, Ed. da Universidade Federal de Pernambuco, Recife, Brasil (1996.)

[23]. Richard, F.; Burroughes, J.; Shimoda, T. Polymer diodes, Phys. World, 35 (1999).

[24]. Sakurai, J.J. Napolitano, Jim Modern Quantum Mechanics

[25]. TAUHATA, L; SALATI, I; DI PRINZIO, R, et. al. Radioproteção e Dosimetria: Fundamentos. 9° edição. Instituto De Radioproteção E Dosimetria, Comissão Nacional De Energia Nuclear, Rio De Janeiro, 2013

## 9. ANEXOS

### Manual de como usar o aplicativo Forma de linhas de emissão teórica: Regra de Ouro de Fermi para emissão

Os arquivos baixados juntamente com o aplicativo auxiliam ele em seu funcionamento, ou seja, o aplicativo não funciona sem eles, então não os exclua e nem os mova de pasta.

Ao abrir o aplicativo irá aparecer uma interface gráfica na tela onde é possível o usuário inserir algumas informações e abrir gráficos com as informações fornecidas. A primeira informação pedida são os comprimentos de ondas inicial e final, que devem ser fornecidos em nm.

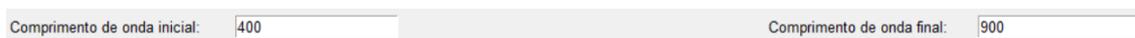


Figura 33: imagem de um recorte do programa PI, com um exemplo de como preencher as informações de comprimento de onda.

Após preenchido os comprimentos de onda são solicitados logo abaixo alguns parâmetros para que seja possível o cálculo do gráfico de PI. As siglas nesta parte possuem o seguinte significado e unidade de medida:

E00 = energia da transição do estado excitado  $b_0$  para o estado fundamental  $a_0$ . Deve ser fornecida em nm.

d = largura da curva principal, a energia media do gap. Deve ser fornecida em  $\text{cm}^{-1}$ .

T = temperatura do material. Deve ser fornecida em K.

E01 = energia da transição do estado excitado  $b_0$  para o estado fundamental  $a_1$ . Deve ser fornecida em  $\text{cm}^{-1}$ .

E02 = energia da transição do estado excitado  $b_0$  para o estado fundamental  $a_2$ . Deve ser fornecida em  $\text{cm}^{-1}$ .

E03 = energia da transição do estado excitado  $b_0$  para o estado fundamental  $a_3$ . Deve ser fornecida em  $\text{cm}^{-1}$ .

S1 = energia dissipada pelo modo vibracional referente a transição E01

S2 = energia dissipada pelo modo vibracional referente a transição E02

S3 = energia dissipada pelo modo vibracional referente a transição E03

E00:	550	d:	140	T:	100
E01:	1750	E02:	1300	E03:	750
S1:	0.5	S2:	0.6	S3:	0.2

Figura 34: imagem de um recorte do programa PI, com um exemplo de como preencher as informações necessárias para cálculo do gráfico.

Após preenchido todos os parâmetros é possível visualizar os gráficos calculados no software através dos botões logo abaixo. Os botões geram os seguintes gráficos:

Gráfico de E00 = intensidade de E00 por comprimento de onda.

Gráfico de S1 = intensidade do primeiro modo vibracional por comprimento de onda

Gráfico de S2 = intensidade do segundo modo vibracional por comprimento de onda

Gráfico de S3 = intensidade do terceiro modo vibracional por comprimento de onda

Gráfico de S1S2 = intensidade do primeiro e do segundo modo vibracional por comprimento de onda

Gráfico de S1S3 = intensidade do primeiro e do terceiro modo vibracional por comprimento de onda

Gráfico de S2S3 = intensidade do segundo e do terceiro modo vibracional por comprimento de onda

Gráfico de S = intensidade do primeiro, segundo e terceiro modo vibracional por comprimento de onda



Figura 35: imagem de um recorte do programa PI mostrando os botões responsáveis pelo cálculo dos gráficos.

Cada botão abre um gráfico diferente, e os gráficos são sobrepostos um no outro, caso queira que seja mostrado apenas um gráfico deve-se fechar o gráfico anterior e então abrir um novo, caso abra mais um gráfico ele irá se sobrepor no outro já gerado.

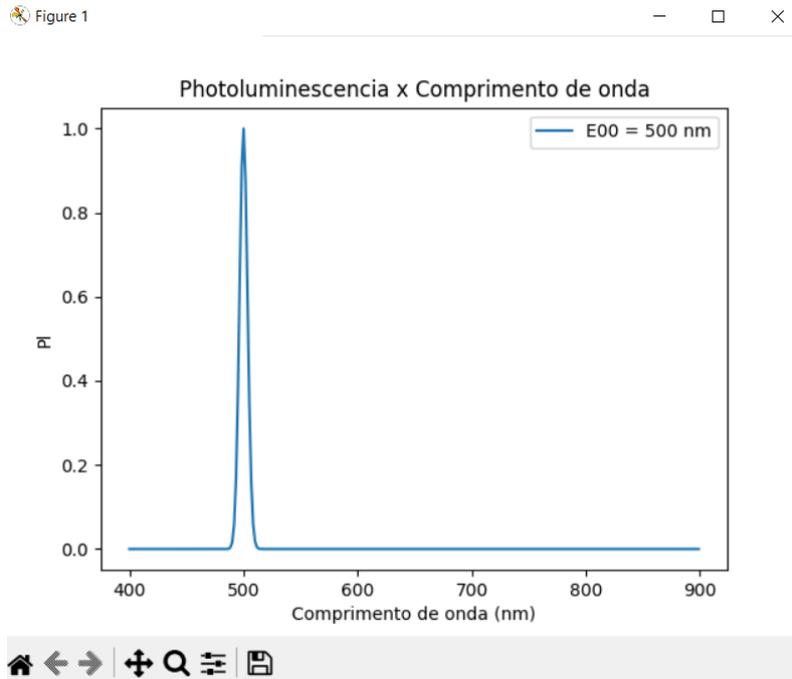


Figura 36: imagem de um recorte do programa PI mostrando apenas um gráfico, este gráfico foi gerado com o uso do botão: “grafico de E00”.

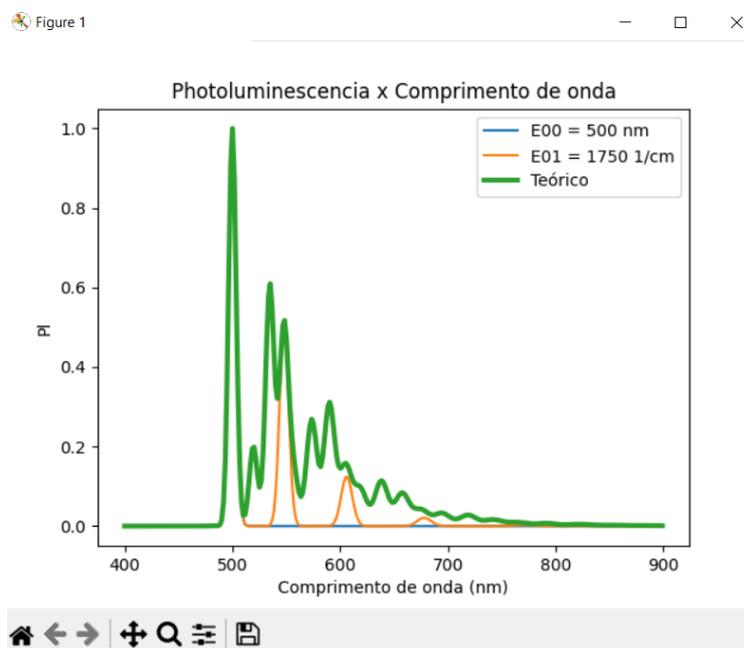


Figura 37: imagem de um recorte do programa PI mostrando três gráficos sobrepostos, estes gráficos foram gerados com o uso do botão: “grafico de E00” na cor azul, “grafico de S1” na cor laranja e o “grafico de S” na cor verde.

Abaixo dos botões dos gráficos tem a opção de inserir e abrir um gráfico a partir de um arquivo presente no seu dispositivo, o arquivo que gostaria de abrir usando o aplicativo deve estar em formato txt, e deixa-lo na mesma pasta que está o aplicativo. O aplicativo lê a primeira coluna como o eixo X e a segunda coluna como o eixo Y do gráfico e deve haver espaçamento entre as colunas da tabela, exemplo do arquivo usado para fazer o gráfico está presente na figura 9. Para inserir o arquivo digite o nome do mesmo no espaço pedido, como mostra a figura 6, logo abaixo.



Figura 38: imagem de um recorte do programa PI mostrando um exemplo de como inserir as informações para ser feito um gráfico a partir do arquivo desejado.

400	2.790423e-16	2.935424e-16	-5.910504e-15
401	3.404916e-16	-2.614287e-15	-2.948050e-15
403	6.784896e-17	-7.388085e-15	-6.221002e-16
405	6.008086e-16	-7.720639e-15	1.286931e-15
406	3.766771e-16	-5.851055e-15	7.213089e-16
408	-3.022524e-16	-3.563343e-15	-7.188054e-16
410	-1.449688e-16	-9.072855e-16	-4.045171e-16
411	-5.045849e-17	8.138864e-16	1.891192e-16
413	7.879784e-16	1.769066e-15	1.137113e-15
415	6.892962e-17	6.987618e-17	-4.683792e-16
416	-6.444940e-16	-1.122701e-15	-2.429274e-15
418	-1.635715e-15	-1.919146e-15	-3.786931e-15
420	-2.347342e-15	-2.212923e-15	-4.142348e-15
421	-3.644529e-15	-3.500773e-15	-4.902363e-15
423	-3.781500e-15	-3.895600e-15	-4.716202e-15
425	-2.440018e-15	-2.396941e-15	-2.872332e-15

Figura 39: imagem de um arquivo de exemplo de como deve estar formatado o arquivo que irá ser feito o gráfico.

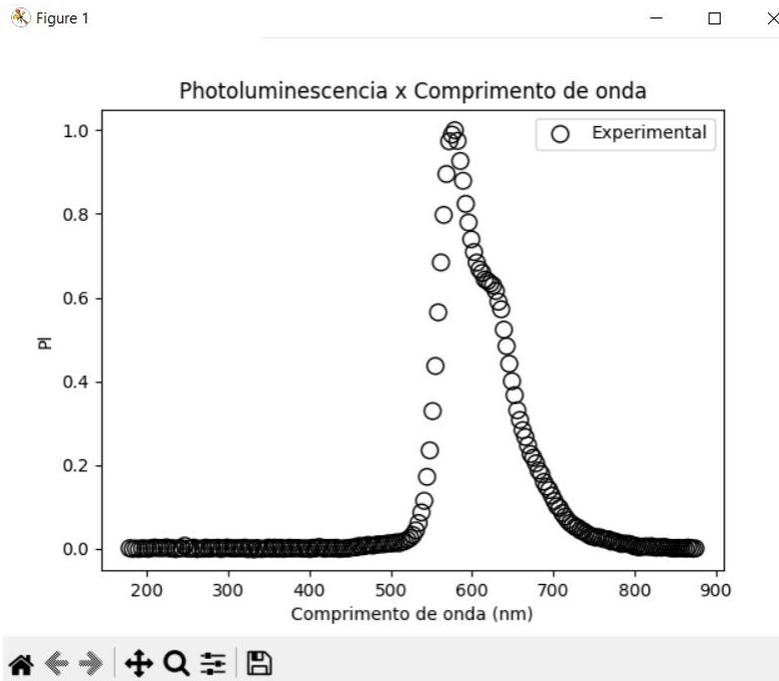


Figura 40: imagem de um recorte do programa PI mostrando o gráfico feito através do arquivo informado, este gráfico foi gerado com o uso do botão: “gráfico do arquivo”.

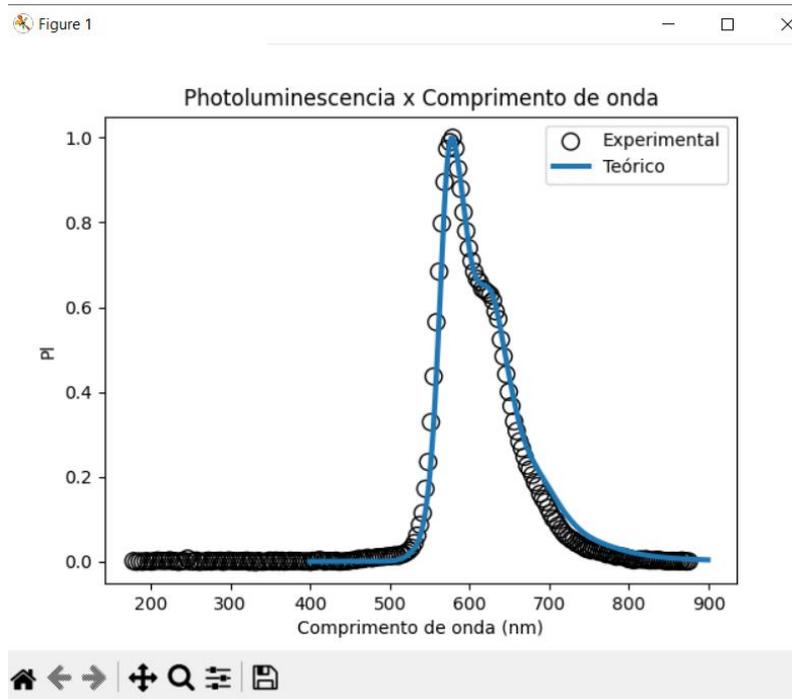


Figura 41: imagem de um recorte do programa PI mostrando o gráfico feito através do arquivo informado juntamente com um gráfico calculado pelo software, estes gráficos foram gerados com o uso do botão: “gráfico do arquivo” e o “gráfico de E00”.

Abaixo de onde é inserido o arquivo possui um lugar onde é possível baixar a tabela, em txt, dos números usados para o gráfico ser feito, esta tabela

possui as seguintes colunas, respectivamente: comprimento de onda, intensidade de E00, intensidade de S1, intensidade de S2, intensidade de S3, intensidade de S1S2, intensidade de S1S3, intensidade de S2S3 e intensidade de S.

São produzidos dois arquivos no botão presente neste local, o primeiro possui o nome inserido no espaço solicitado, este é o arquivo com a tabela dos valores usados no gráfico, o segundo arquivo possui nome: “dados de entrada usados para (nome do arquivo da tabela)”, neste arquivo contem as informações de todos os parâmetros informados no aplicativo, os arquivos baixados ficam presentes na mesma pasta que o aplicativo está presente.



Figura 42: imagem de um recorte do programa PI mostrando um exemplo de como inserir as informações para ser baixar os arquivos do aplicativo.

lib	12/04/2023 06:12	Pasta de arquivos	
dados de entrada usados para PI 550	12/04/2023 09:22	Documento de Te...	1 KB
frozen_application_license	12/04/2023 06:09	Documento de Te...	4 KB
PI teste	12/04/2023 06:15	Documento de Te...	43 KB
PI	12/04/2023 06:09	Aplicativo	13 KB
python3.dll	06/12/2022 20:10	Extensão de aplica...	65 KB
python311.dll	06/12/2022 20:10	Extensão de aplica...	5.627 KB

Figura 43: imagem de um recorte de dentro da pasta do aplicativo onde contém os arquivos baixados pelo aplicativo.

 dados de entrada usados para PI 550 - Bloco de Notas

Arquivo Editar Formatar Exibir Ajuda  
Comprimento de onda inicial = 400.0000  
Comprimento de onda final = 900.0000  
E00 = 550.0000  
d = 140.0000  
T = 100.0000  
E01 = 1750.0000  
E02 = 1300.0000  
E03 = 750.0000  
S1 = 0.5000  
S2 = 0.6000  
S3 = 0.2000

Figura 44: imagem que mostra dentro do arquivo onde foi salvo os parâmetros utilizados no aplicativo.

Ao lado de onde se baixa os arquivos da tabela feita pelo aplicativo, tem um botão onde é possível abrir este manual.

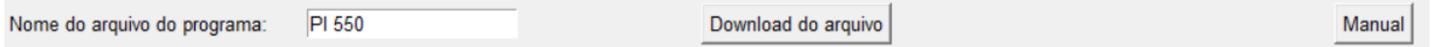


Figura 45: imagem que mostra dentro do arquivo onde foi salvo os parâmetros utilizados no aplicativo