Universidade Federal de Uberlândia
Marcelo Castanheira da Silva

PROPRIEDADES ÓPTICAS DO POLIESTIRENO SULFONADO DOPADO COM ÍONS DE NEODÍMIO

Uberlândia
2006

Marcelo Castanheira da Silva

PROPRIEDADES ÓPTICAS DO POLIESTIRENO SULFONADO DOPADO COM ÍONS DE NEODÍMIO

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

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Marletta.

Uberlândia
2006

FICHA CATALOGRÁFICA

Elaborada pelo Sistema de Bibliotecas da UFU / Setor de Catalogação e Classificação

S586p Silva, Marcelo Castanheira da, 1968-
Propriedades ópticas do poliestireno sulfonado dopado com íons de neodímio / Marcelo Castanheira da Silva. - Uberlândia, 2006.
157f. : il.
Orientador: Alexandre Marletta.
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Física.
Inclui bibliografia.
1. Física - Teses. 2. Polímeros - Teses. I. Marletta, Alexandre. II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDU: 53

Marcelo Castanheira da Silva

“Propriedades Ópticas do Poliestireno Sulfonado dopado com Íons de Neodímio”

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Física.

Uberlândia, 23 de Maio de 2006.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Alexandre Marletta – Orientador
Instituto de Física - Universidade Federal de Uberlândia

Prof. Dr. Newton Martins Barbosa Neto
Instituto de Física - Universidade Federal de Uberlândia

Prof. Dr. Luiz Alberto Cury
Departamento de Física – Universidade Federal de Minas Gerais

Ao meu filho e minha esposa que são o alicerce de minha vida.
Aos meus pais e irmãos pelo incentivo e apoio constantes.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Professor Alexandre Marletta, por toda a paciência, incentivo e amizade.

Aos Professores Reinaldo Ruggiero e Wellington de O. Cruz, ambos do Instituto de Química da UFU, por permitirem o uso de seus laboratórios.

A Professora Raigna pelas medidas de Raman realizadas na UFMG e pelos comentários que auxiliaram a realização desse trabalho.

Ao Professor Noélio, sempre muito prestativo, por permitir o uso de seu laboratório para as medidas de fotoluminescência em função da temperatura.

Ao Professor Newton pelo incentivo e comentários que enriqueceram esse trabalho.

Ao Mestre Fernando H. Cristovan por ter explicado pacientemente todo o processo de síntese dos filmes.

A todos os alunos e professores do Grupo de Polímeros e Sistemas Complexos pelo companheirismo e disposição em ajudar.

Aos professores pertencentes ao Programa de Pós-Graduação em Física da UFU.

Aos funcionários do Instituto e da Pós-Graduação em Física pela disposição em atender.

A todos os meus amigos e familiares que sempre me motivaram a continuar esse trabalho.

“Aprender é a única coisa de que a mente nunca se cansa, nunca tem medo e nunca se arrepende.”

(VINCI, Leonardo da.)

RESUMO

Nesse trabalho apresentamos a síntese e caracterização óptica de filmes de poliestireno sulfonado (PSS) dopados com íons de neodímio (Nd), utilizando uma rota sintética simples e de baixo custo. O dopante utilizado foi o nitrato de neodímio. A incorporação máxima de íons Nd^{3+} na matriz, obtida na síntese dos filmes, ficou em torno de 14,0 %. Os espectros de absorção no UV-Vis-NIR dos filmes de Nd-PSS apresentaram as bandas características para o neodímio em solução aquosa. Os espectros de FTIR apresentaram um alargamento significativo das bandas em relação ao espectro de poliestireno sulfonado. Nesse mesmo espectro ocorre uma grande mudança na forma de linha do filme Nd-PSS na região abaixo de 1400 cm^{-1} referente à vibração da ligação N-O. Os filmes medidos por espectroscopia Raman apresentaram a mesma intensidade e localização dos picos, independentemente da região de incidência do laser na amostra. A análise desses espectros demonstra a superposição das bandas de: estiramento da ligação S-O, estiramento assimétrico do nitrato e a dobra fora do plano da ligação N-O. Esse fato comprova a dopagem do H-PSS e que o filme Nd07 (contendo a solução precursora de neodímio 0,7 mol/L) é o mais concentrado. Os espectros de luminescência no UV-Vis mostraram que quando se dopa a matriz polimérica PSS ocorre um deslocamento para o azul. Os espectros de luminescência com excitações em 458 nm (banda de absorção do H-PSS) e em 514 nm (banda de absorção do íon Nd^{3+}) indicam que há um favorecimento da emissão em torno de 520 nm (verde) e de 610 nm (alaranjado), respectivamente. Os espectros de excitação seletiva mostram que há uma superposição das bandas de excitação do PSS com o Nd-PSS, quando o comprimento de onda de excitação varia de 400 até 500 nm. Acima de 500 nm, as bandas do Nd-PSS se alargam e ficam mais definidas. Os filmes de Nd-PSS apresentam uma intensa emissão no infravermelho em 1076 nm (transição radiativa $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$). Não foi observada nenhuma dependência com a concentração em todos os espectros realizados. O fator de qualidade espectroscópica do filme Nd11, obtido pelos parâmetros de Judd-Ofelt, indica que ocorre o domínio da transição $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ em 1076 nm, corroborando com os resultados das medidas feitas via fotoluminescência e infravermelho. Isso confirma que o filme Nd11 é um ótimo candidato para ser usado em dispositivos ópticos.

Palavras-chave: Poliestireno sulfonado. Íons de neodímio. Propriedades ópticas.

ABSTRACT

In this work we present the synthesis and optic characterization of sulfonated polystyrene films (PSS) doped with ions of neodymium (Nd). The synthesis has a low cost and a simple route. The used dopant was the neodymium nitrate. The maximum incorporation of ions Nd^{3+} in the matrix, gotten in the synthesis of the films, was around 14.0 %. The absorption spectra in UV-Vis-NIR of the films of Nd-PSS had presented the characteristic bands for neodymium in aqueous solution. The FTIR spectra had presented a significant widening of the bands in relation to the sulfonated polystyrene spectrum. In this same spectrum occurs a great change in the form of line of the Nd-PSS film in the region below of 1400 cm^{-1} referring to the vibration of linking N-O. The films measured by Raman spectroscopy have presented the same intensity and localization of the peaks, independently of the region of incidence of the laser in the film. The analysis of these spectra demonstrates the overlapping of the bands: stretching of linking S-O, anti-symmetrical stretching of nitrate and the fold is of the plan of linking N-O. This fact proves the doping of the H-PSS and that the Nd07 film (contends the precursory neodymium solution 0.7 mol/L) is of higher concentration. The luminescence spectrum in UV-Vis region had shown that when the PSS polymer matrix is doped a blue shift is observed. The luminescence spectra excited in 458 nm (absorption band of the HPSS) and in 514 nm (absorption band of the Nd^{3+} ion) indicate, respectively, that it has an aiding of the emission around 520 nm (green) and of 610 nm (orange). The spectra of selective excitement show that it has an overlapping of the bands of excitement of the PSS with the Nd-PSS, when the wavelength of excitement varies of 400 until 500 nm. The bands of the Nd-PSS became wider and are more definite. The films of Nd-PSS present an intense emission in the infrared in 1076 nm (radiative transition $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$). It was not observed dependence with the concentration in all spectra done. The factor of spectroscopic quality of the Nd11 film, gotten for the parameters of Judd-Ofelt, indicates that the domain of the transistion occurs in $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ (1076 nm), proving with the results of the measures made in the photoluminescence in the infra-red. This confirms that the Nd11 film is an excellent candidate to be used in optic devices.

Keywords: Polystyrene sulfonated. Neodymium ions. Optical properties.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1.1. Tabela periódica da IUPAC (versão de 03/10/2005) dos elementos químicos.....23
Figura 2.1.2. Foto do mineral bastnaesita $CeFCO_3$.....26
Figura 2.1.3. **(a)** Símbolo e propriedades químicas do neodímio. **(b)** Ilustração do neodímio metálico.....28
Figura 2.1.4. Diagrama dos níveis energéticos do íon Nd^{3+}.....30
Figura 3.1.1. Aparato experimental para medida de emissão atômica e/ou complexos.....39
Figura 3.1.2. Experimento para medida de absorção.....40
Figura 3.1.3. Aparato experimental para espectroscopia atômica.....41
Figura 3.1.4. Processo de fluorescência atômica com a emissão de um fóton.....41
Figura 3.2.1. Átomo representado pelo núcleo e pela nuvem eletrônica distribuída uniformemente em torno desse. **(a)** Sem aplicação de campo elétrico. **(b)** Com aplicação de campo elétrico.....42
Figura 3.2.2. Gráfico da intensidade de luz em função da distância à superfície do meio.....44
Figura 3.2.3. Esquema do desdobramento dos níveis energéticos de um íon TR de acordo com as interações coulombiana, spin-órbita e do campo ligante.....55
Figura 4.1.1. Montagem para captação do H-PSS num béquer. Acima temos uma coluna de 250 mL contendo uma solução aquosa de H-PSS. A captação foi realizada quando o pH da solução variou de um até três.....67
Figura 4.3.1. Esquema do suporte utilizado no preparo dos filmes, com suas respectivas dimensões.....69
Figura 4.3.2. Modelo provável para o poliestireno sulfonado dopado com íons de neodímio.....71
Figura 4.3.3. Fotos ilustrativas do filme de poliestireno sulfonado dopado com íons Nd^{3+}.....72
Figura 4.4.1. Esquema de um espectrofotômetro utilizado para obtenção de medidas de absorção óptica.....73
Figura 4.4.2. Montagem esquemática do sistema de medida de fotoluminescência no infravermelho.....74

Figura 5.1.1. (a) Espectro de absorbância normalizada da solução (0,003 mol/L) e de um filme de H-PSS (espessura 374 μm). (b) Foto ilustrativa da transmissão da luz de um laser He-Ne através de uma amostra de H-PSS.....78
Figura 5.1.2. Espectro da absorbância normalizada das soluções de H-PSS (0,003 mol/L), $NdCl_3$ (0,02 mol/l) e $Nd(NO_3)_3$ (0,02 mol/l). Notações: 1 → banda centrada em 795 nm; 2 → banda centrada em 580 nm; 3 → banda centrada em 740 nm. Essas notações continuarão a serem utilizadas em outros espectros de absorbância.....80
Figura 5.1.3. Fórmulas planas para os sais de nitrato de neodímio $Nd(NO_3)_3$ (a) e cloreto de neodímio $NdCl_3$ (b).....81
Figura 5.1.4. (a) Espectro da absorbância normalizada de uma solução de nitrato de neodímio 0,0709 mol/L e de um filme Nd07 com suas respectivas transições eletrônicas do Nd^{3+}. (b) Diagrama de energia para as possíveis transições eletrônicas do Nd^{3+}.....83
Figura 5.1.5. Espectro da absorbância normalizada dos filmes NdCl07 e Nd07.....85
Figura 5.1.6. Gráfico da concentração molar dos filmes: Nd025, Nd03, Nd05, Nd07, Nd09, Nd11, Nd13, Nd15 e Nd20, em função de suas respectivas absorbâncias divididas pelas espessuras.....86
Figura 5.1.7. Espectros de absorbância normalizada dos filmes de H-PSS, Nd03, Nd05, Nd07, Nd09, Nd11, Nd15 e Nd20.....87
Figura 5.1.8. (a) Espectro da absorbância normalizada de um filme Nd07, em torno do comprimento de onda 796 nm. (b) Espectro da absorbância/molaridade do cristal YAG : Nd^{3+}, correspondendo aos níveis $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}$.....88
Figura 5.2.1. Representação da energia (E) em função do espaço de coordenadas (Q) dos estados vibracionais.....82
Figura 5.2.2. Espectros normalizados, deslocados (a) e juntos (b), de infravermelho dos filmes de H-PSS, Nd07 e NdCl07.....93
Figura 5.2.3. Estrutura do complexo de Nd3+ com o polímero PTPBT.....94
Figura 5.2.4. Possíveis formas de complexação do neodímio com: um ânion nitrato (a) e dois ânions nitrato (b).....94
Figura 5.2.5. (a) Espectro de infravermelho, a temperatura ambiente, das amostras Nd03, Nd05, Nd07, Nd09, Nd11 e Nd13. (b) Ampliação do espectro de infravermelho do filme Nd13 na região de 4000 a 2250 cm-1, onde Δ representa a variação da porcentagem de reflectância.....95
Figura 5.2.6. Gráfico da concentração dos filmes Nd03, Nd05, Nd07, Nd09, Nd11 e Nd13 em função de Δ.....96

Figura 5.3.1. Diagrama dos níveis de energia para o espalhamento Raman. (a) Espalhamento Sokes. (b) Espalhamento anti-Stokes.....97
Figura 5.3.2. Espectros de Raman dos filmes H-PSS, Nd07 e Nd20. (a) 100 a 900 cm^{-1}. (b) 600 a 1400 cm^{-1}. (c) 925 a 1325 cm^{-1}. (d) 1150 a 1850 cm^{-1} (e) 2750 a 3300 cm^{-1}.....102
Figura 5.3.3. Espectro de Raman do filme Nd07 (pico 2) da Figura 5.8.2 (a).....103
Figura 5.4.1. Espectros de emissão dos filmes de HPSS (a) e de Nd07 (b) em função do comprimento de onda de excitação, variando de 275 a 400 nm.....105
Figura 5.4.2. Espectros de emissão dos filmes de HPSS (a) e de Nd07 (b) em função do comprimento de onda de excitação, variando-o de 425 a 550 nm.....107
Figura 5.4.3. Gráfico da posição dos picos em função do comprimento de onda de excitação. A notação da legenda mostra os filmes usados (HPSS e Nd07), sendo que p1, p2 e p3 são, respectivamente, os picos 1, 2 e 3. Esses dados foram extraídos da Tabela 5.3.1 e da Tabela 5.3.2.....110
Figura 5.4.4. Possíveis estruturas planas: para o filme de HPSS (a) e para o filme Nd07 (b).....110
Figura 5.5.1. Espectros de emissão dos filmes de HPSS para as temperaturas de 10 K e 300 K.....112
Figura 5.5.2. Espectro de emissão do filme HPSS, com excitação em 458 nm, para a temperatura de 10 K (a) e 300 K (b). As linhas verdes representam o ajuste com três gaussianas.....112
Figura 5.5.3. Espectros de emissão dos filmes HPSS e Nd03. (a) Temperatura de 10 K. (b) Temperatura de 300 K.....113
Figura 5.5.4. Espectros de emissão dos filmes Nd03, Nd05, Nd07, Nd09, Nd11 e Nd13 para a temperatura de 300 K.....114
Figura 5.5.5. Espectros de emissão do filme HPSS para as temperaturas de 10 K e 300 K.....115
Figura 5.5.6. Espectro de emissão do filme HPSS, excitado em 514 nm, para as temperaturas de (a) 10 K e (b) 300 K. As linhas verdes representam o ajuste com três gaussianas.....116
Figura 5.5.7. Espectros de emissão dos filmes HPSS e Nd03. (a) Temperatura de 10 K. (b) Temperatura de 300 K.....117
Figura 5.5.8. Espectros de emissão dos filmes Nd03, Nd05, Nd07, Nd09, Nd11 e Nd13 para a temperatura de 300 K.....118

Figura 5.6.1. Espectros de excitação dos filmes HPSS e Nd07. Comprimentos de onda de detecção aplicados (λD): (a) 400, 425, 450 e 475 nm; (b) 500, 525 e 550 nm; (c) 575, 600, 625 e 650 nm.....120
Figura 5.7.1. Espectros de emissão no infravermelho dos filmes Nd07 (a) e do NdCl07 (b). Os pontos 1, 2 e 3, representam as transições dos íons de neodímio.....121
Figura 5.7.2. Diagrama de energia para transições no infravermelho dos íons Nd^{3+} referentes ao filme Nd07.....122
Figura 5.7.3. Espectros de emissão no infravermelho dos filmes Nd07 e do NdCl07.....122
Figura 5.7.4. Gráfico da relação entre a área integrada (S) em 1076 nm e a potência absorvida em 514,32 nm, em função da concentração molar dos filmes.....123
Figura 5.7.5. Espectros de emissão no infravermelho dos filmes Nd03, Nd05, Nd07, Nd09, Nd11, Nd13, Nd15 e Nd20.....124

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1.1. Configurações eletrônicas dos elementos TR.....24

Tabela 2.1.2. Reserva e produção mineral mundial dos elementos TR em 2002 e 2003(18), sendo que t significa toneladas. Nota: principais reservas medidas e indicadas (depósitos monazíticos) aprovadas pelo DNPM (Departamento Nacional de Produção Mineral) e MME (Ministério de Minas e Energia).....25

Tabela 2.1.3. Cores dos íons lantanídeos trivalentes.....27

Tabela 4.3.1. Nomenclatura usada, as concentrações de nitrato de neodímio e as concentrações estimadas para os íons de neodímio para todas as amostras.....70

Tabela 4.3.2. Medidas das espessuras de todos os filmes usados nessa pesquisa.....72

Tabela 5.1.l. Razão entre as intensidades (I) de absorbância das soluções de nitrato de neodímio e cloreto de neodímio de concentrações iguais a 0,02 mol/L.....80

Tabela 5.1.2. Razão entre as intensidades de absorbância e larguras dos picos a meia altura para a solução de nitrato de neodímio (0,0709 mol/L) e para o filme Nd07.....83

Tabela 5.1.3. Razão entre as intensidades de absorbância da solução de cloreto de neodímio 0,02 mol/L e razão entre as intensidades de absorbância do filme NdCl07.....83

Tabela 5.1.4. Razão entre as intensidades de absorbância dos filmes Nd07, NdCl07, Nd-D-P e $Nd(DBM)_3(TPPO)_2$.....85

Tabela 5.1.5. Parâmetros aplicados pelos modelos de Lorentz e Gauss calculados pelo programa Origin para as amostras: Nd03, Nd05, Nd07, Nd09, Nd11, Nd13 e NdCl07. A banda escolhida foi a de 796 nm.....88

Tabela 5.1.6. Analogia entre as transições eletrônicas do íon Nd^{3+} no cristal YAG : Nd^{3+} e do filme Nd07.....91

Tabela 5.2.1. Identificação das bandas de infravermelho com seus respectivos números de onda.....94

Tabela 5.2.2. Valores de porcentagem de reflectância (Δ), calculados de acordo com a Figura 5.2.5. (b), dos filmes Nd03, Nd05, Nd07, Nd09, Nd11 e Nd13.....96

Tabela 5.3.1. Identificação das bandas Raman com seus respectivos números de onda.....103

Tabela 5.3.2. Parâmetros dos picos dos filmes: H-PSS, Nd07 e Nd20, segundo os espectros da Figura 5.8.2. Notação: A/L = área dividida pela espessura e IM/L = intensidade máxima dividida pela espessura.....104

Tabela 5.4.1. Tabela com os parâmetros dos modelos de Lorentz e de Gauss, calculados pelo programa Origin. Amostras utilizadas: HPSS e Nd07. A excitação foi variada de 275 nm a 400 nm.....106
Tabela 5.4.2. Tabela com os parâmetros dos modelos de Lorentz e de Gauss, calculados pelo programa Origin. Amostras utilizadas: HPSS e Nd07. A excitação foi variada de 425 a 550 nm.....108
Tabela 5.5.1. Parâmetros aplicados pelo ajuste de Gauss, segundo o programa Origin, para o filme HPSS nas temperaturas de 10 K e 300 K.....113
Tabela 5.5.2. Parâmetros obtidos do ajuste dos dados de emissão, usando uma função multi-gaussiana de acordo com o programa Origin, para o filme HPSS às temperaturas de 10 K e 300 K.....116
Tabela 5.7.1. Transições e suas razões de intensidades (I_1/I_2 e I_1/I_3) para as amostras Nd07, NdCl07 e o vidro CASM.....122
Tabela 5.7.2. Tabela com os valores da área integrada (S) em 1076 nm, da absorbância (Abs) em 514,32 nm e da relação entre as grandezas: área integrada em 1076 nm e potência de absorbância (P_{Abs}). Os filmes medidos foram: Nd03, Nd05, Nd07, Nd09, Nd11, Nd13, Nd15 e Nd20.....123
Tabela 5.8.1. Parâmetros de Judd-Ofelt para o filme Nd11 e para outras amostras.....126
Tabela 5.8.2. Parâmetros espectroscópicos na região do infravermelho de matrizes dopadas com íons Nd^{3+}: comprimento de onda (λ), probabilidade de transição radiativa (A), razão de ramificação (β), seção eficaz de emissão (σ) e tempo de vida radiativo calculado (τ_0).....127

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Abs -	absorbância
ADN -	ácido desoxirribonucléico
AO -	absorção óptica
CETEM -	Centro de Tecnologia Mineral
CMC -	carboximetilcelulose
CNPq -	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
FTIR -	infravermelho por transformada de Fourier
HOMO -	highest occupied molecular orbital
H-PSS -	poliestireno sulfonado na forma ácida
IFSC-USP -	Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo
IUPAC -	Internacional Union of Pure and Applied Chemistry
JO -	modelo de Judd-Ofelt
Ka -	constante de acidez
LNMIS-UFU -	Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores da Universidade Federal de Uberlândia
LUMO -	lowest unoccupied molecular orbital
Na-PSS -	poli(estireno sulfonado) na forma sódica
NdCl07 -	filme de Nd-PSS (dopante: cloreto de neodímio) com concentração igual a 0,7 mol/L
Nd-PSS -	filme de poli(estireno sulfonado) dopado com íons de neodímio
Nd025 -	filme de Nd-PSS com concentração igual a 0,25 mol/L
Nd03 -	filme de Nd-PSS com concentração igual a 0,3 mol/L
Nd05 -	filme de Nd-PSS com concentração igual a 0,5 mol/L
Nd07 -	filme de Nd-PSS com concentração igual a 0,7 mol/L
Nd09 -	filme de Nd-PSS com concentração igual a 0,9 mol/L
Nd11 -	filme de Nd-PSS com concentração igual a 1,1 mol/L
Nd13 -	filme de Nd-PSS com concentração igual a 1,3 mol/L
Nd15 -	filme de Nd-PSS com concentração igual a 1,5 mol/L
Nd20 -	filme de Nd-PSS com concentração igual a 2,5 mol/L
Nd25 -	filme de Nd-PSS com concentração igual a 0,25 mol/L
PAA -	poli(ácido acrílico)
pKa -	cologaritmo da constante de acidez

PL -	fotoluminescência
PLE -	excitação seletiva
PS -	poli(estireno)
PSS -	poli(estireno sulfonado)
PVA -	poli(acetato de vinila)
PVC -	poli(cloreto de vinila)
SO -	acoplamento spin-órbita
TR -	terras-raras
UFMG -	Universidade Federal de Minas Gerais
UFU -	Universidade Federal de Uberlândia
UV-Vis -	ultravioleta e visível
UV-Vis-NIR -	ultravioleta, visível e infravermelho próximo
YAG -	ítrio dopado com alumínio

LISTA DE SÍMBOLOS

A - probabilidade de transição radiativa

Ω_λ - parâmetros de Judd-Ofelt

τ_0 - tempo de vida radiativo

β - razão de ramificação

σ - seção de choque eficaz de emissão

λ_D - comprimento de onda de detecção

x_C - centro do pico

w - largura total do pico a meia altura

A - área total sob a curva da linha de base

λ - comprimento de onda

A/L - área dividida pela espessura

IM/L - intensidade máxima dividida pela espessura

Δ - variação da porcentagem de reflectância

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....19
2 TERRAS-RARAS E POLÍMEROS 23
2.1 Terras-Raras.....23
2.1.1 Considerações iniciais.....23
2.1.2 Estrutura atômica e configuração eletrônica.....24
2.1.3 Ocorrências naturais e abundância dos elementos TR.....25
2.1.4 Propriedades espectroscópicas dos íons lantanídeos.....26
2.1.5 O elemento terra rara neodímio (Nd).....27
2.1.5.1 Características.....27
2.1.5.2 Aspectos históricos, aplicações e propriedades de transição.....28
2.2 Polímeros.....31
2.2.1 Definição e classificação.....31
2.2.2 Polímeros iônicos.....33
2.2.3 Definição dos polieletrólitos.....33
2.2.4 Classificação dos polieletrólitos.....34
2.2.5 Poliestireno sulfonado.....35
2.2.6 Preparação do poliestireno sulfonado.....35
3 MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS. MODELO TEÓRICO PARA TRANSIÇÃO ELETRÔNICA.....38
3.1 Métodos espectroscópicos.....38
3.1.1 Luminescência.....38
3.1.2 Espectroscopia de sistemas atômicos.....39
3.1.2.1 Emissão atômica.....39
3.1.2.2 Absorção atômica.....40
3.1.2.3 Fluorescência atômica.....40
3.2 Modelo teórico para transição eletrônica.....42
3.2.1 A radiação de átomos.....42
3.2.1.1 Tratamento Clássico.....42
3.2.1.2 Tratamento Quântico - A Regra de Ouro de Fermi.....45
3.2.1.2.1 Interação com o campo eletromagnético.....45
3.2.1.2.2 Espaço de fases.....51
3.2.2. Teoria de Judd-Ofelt.....55

4 MATERIAIS E MÉTODOS.....65
4.1 Conversão do Na-PSS para H-PSS.....65
4.1.1 Preparo da coluna de troca iônica.....65
4.1.2 Armazenamento e determinação da concentração do H-PSS.....66
4.2 Preparo da solução estoque de nitrato de neodímio.....68
4.3 Síntese dos filmes de H-PSS dopados com íons de neodímio.....69
4.4 Medidas ópticas.....72
4.4.1 Absorção óptica.....72
4.4.2 Fotoluminescência.....73
4.4.3 Excitação seletiva.....74
4.4.4 Medidas de FTIR e Raman.....74
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....77
5.1 Espectros de absorção na região do UV-Vis-NIR nos filmes de Nd-PSS.....77
5.2 Espectros de absorção no infravermelho dos filmes de Nd-PSS.....92
5.3 Espectroscopia Raman.....97
5.4 Fotoluminescência no UV-Vis.....105
5.5 Fotoluminescência em função da temperatura.....111
5.6 Excitação Seletiva.....119
5.7 Fotoluminescência no infravermelho.....121
5.8 Análise de Judd-Ofelt.....125
6 CONCLUSÕES 129
REFERÊNCIAS.....132
ANEXO - Participação em congressos, artigos aceitos e submetidos à publicação.....137

Capítulo

1

Propriedades Ópticas do Poliestireno Sulfonado dopado com Íons de Neodímio

Introdução

1. Introdução

O estudo de novos materiais usando terras-raras (TR) tem sido explorado, nos últimos anos, em função das possíveis aplicações tecnológicas em dispositivos fotônicos(1, 2). Os TR são largamente utilizados desde a produção de componentes ópticos, vidros, lâmpadas fluorescentes até equipamentos de energia nuclear, também estão presentes em refrigeradores, discos rígidos (HDs) de computadores pessoais, catalisadores e muitos outros produtos desenvolvidos por empresas de alta tecnologia(3, 4). Além isso, os lantanídeos são de grande interesse científico, pois suas propriedades ópticas não dependem muito do material hospedeiro. Isso se deve a sua estrutura eletrônica, na qual os orbitais mais externos, 5d e 6s, são responsáveis pelas ligações químicas, blindando eletronicamente o orbital 4f que está semipreenchido(5). Em particular as propriedades ópticas dos íons TR se devem às fracas interações entre os elétrons do nível 4f e o campo cristalino no qual está inserido. O resultado final é a observação de transições eletrônicas bem definidas, associadas aos níveis eletrônicos atômicos.

No contexto desse trabalho, o interesse pelo íon de neodímio deve-se ao fato deste possuir uma configuração eletrônica envolvendo o nível 4f com transições de alta eficiência quântica e emissão de luz aproximadamente em 1060 nm (atribuída à transição $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$). Por isso, o neodímio é considerado um dos elementos de maior interesse na produção de materiais aplicados à fabricação de dispositivos para emissão laser. Outra característica importante deste material é sua distribuição de níveis simplificada (quatro níveis atômicos), facilitando bastante a inversão de população(6). O neodímio também é muito utilizado em telecomunicações como amplificador óptico. Nesse caso, as transmissões de longa distância necessitam de amplificadores de sinal para recuperar as perdas ocasionadas pelo material da fibra óptica. O amplificador óptico recebe um sinal de entrada e o amplifica para gerar um sinal óptico de saída forte. Um amplificador de fibra contendo neodímio amplifica sinais em 1450 nm(2).

Recentemente, o uso de polímeros tem despertado atenção em função de suas características de síntese, as quais não estão disponíveis em outros materiais, além de proporcionar flexibilidade no processamento e propriedades mecânicas confiáveis. Essas características têm motivado a busca por sistemas poliméricos dopados com terras-raras para serem empregados em diodos eletroluminescentes(7) e integração de guias de ondas(8). Entretanto, poucos trabalhos têm sido realizados com matrizes poliméricas devido ao fato de que íons de neodímio, por exemplo, não podem ser dissolvidos diretamente nessa matriz(8,

9). Novas técnicas de síntese orgânica têm sido desenvolvidas para formar complexos metálicos. Uma dessas técnicas consiste no encapsulamento de íons de terras-raras com o objetivo de formar complexos, sendo posteriormente dissolvidos numa matriz polimérica. Outras técnicas têm sido empregadas por diversos pesquisadores com a intenção de incorporar íons terras-raras e átomos metálicos em matrizes de polímeros(10, 11, 12, 13). No entanto, a utilização de polieletrólitos comerciais, como o poliestireno sulfonado (PSS), não tem sido descrito pela literatura. Nesse caso, as vantagens são: o baixo custo, a facilidade de processamento de filmes, a transparência na região do UV-Vis e a solubilidade em solventes polares. Outro fato importante é a presença de grupos iônicos laterais no PSS que podem ser usados na ligação química com íons de neodímio, formando assim um complexo metálico.

Existem diversos métodos para caracterizar filmes poliméricos. A escolha desses métodos depende das características físicas que se deseja estudar. Técnicas de espectroscopia como a absorção óptica (AO), fotoluminescência (PL) e excitação seletiva (PLE), são empregadas com o objetivo de obter uma caracterização completa das propriedades ópticas dos polímeros. Usando esses métodos pode-se inferir sobre possíveis transições eletrônicas, estudar mecanismos de recombinação radiativa e de portadores. Outras técnicas estudadas são: absorção na região do infravermelho (IR) e espectroscopia Raman. Essas técnicas são fundamentais para analisar diretamente as unidades básicas dos polímeros, conhecidas por monômeros.

Nesse trabalho apresentamos uma nova rota sintética e processamento de filmes de poli(estireno sulfonado) dopados com íons de neodímio (Nd^{3+})(14), sua caracterização química e um estudo aprofundado de suas propriedades ópticas. Os filmes foram obtidos através da técnica *casting*, sendo preparados por meio de uma mistura de seis partes do polímero (poliestireno sulfonado aquoso na forma ácida) para uma parte do dopante (nitrato de neodímio), em volume. Em seguida, o sistema é resfriado em torno de 5 ºC por doze horas. Por último, descarta-se o sobrenadante e seca-se o filme em dessecador a pressão reduzida por alguns dias.

No capítulo 2 descrevemos os elementos terras-raras (TR), destacando o elemento químico neodímio e suas propriedades físicas e químicas. Finalizamos esse capítulo, com uma pesquisa básica sobre os polímeros, desde a sua definição até os métodos empregados na preparação do poliestireno sulfonado. No capítulo 3 caracterizamos e classificamos as formas de luminescência, terminando por apresentar as técnicas de espectroscopia utilizadas. O capítulo 4 trata dos métodos, materiais e equipamentos utilizados em nossa pesquisa, para o processamento e caracterização de nossos filmes. No capítulo 5 expomos uma discussão sobre

os resultados obtidos, comparando-os com trabalhos anteriores de nosso grupo de pesquisa e de outros grupos. No capítulo 6 são relatadas as conclusões finais.

Capítulo

2

Propriedades Ópticas do Poliestireno Sulfonado dopado com Íons de Neodímio

Terras-Raras e Polímeros

2. Terras-Raras e Polímeros.

2.1. Terras-Raras.

2.1.1. Considerações iniciais.

Desde 1968 a IUPAC (Internacional Union of Pure and Applied Chemistry) recomenda que os elementos TR variam desde o $_{57}$La (lantânio) até o $_{71}$Lu (lutécio), incluindo os elementos $_{21}$Sc (escândio) e $_{39}$Y (ítrio), totalizando cerca de 15% dos elementos químicos conhecidos. Os termos *lantanídeos* ou *lantanóides* são reservados a série de números atômicos que variam desde 57 a 71. Na Figura 2.1.1 pode-se notar que os elementos TR estão localizados entre os elementos alcalino-terrosos: $_{20}$Ca (cálcio), $_{38}$Sr (estrôncio) e $_{56}$Ba (bário), e os metais de transição: $_{22}$Ti (titânio), $_{40}$Zr (zircônio) e $_{72}$Hf (háfnio).

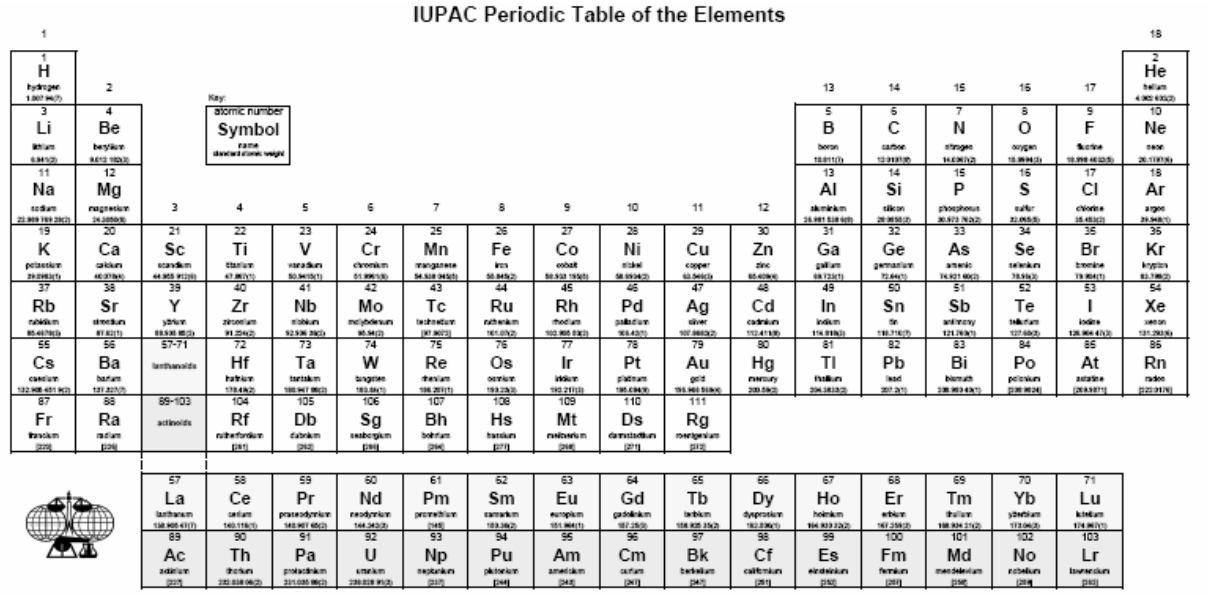


Figura 2.1.1. Tabela periódica da IUPAC (versão de 03/10/2005) dos elementos químicos.

2.1.2. Estrutura atômica e configuração eletrônica

A Tabela 2.1.1 apresenta as configurações eletrônicas dos elementos TR. Analisando os elementos $_{21}$Sc e do $_{39}$Y, verificamos que eles são semelhantes ao $_{57}$La. Isso explica o motivo de haver 15 lantanídeos e 17 terras raras. Algumas vezes, o escândio é excluído da classificação TR por ter um raio atômico bem menor que o ítrio e os lantanídeos.

Elemento	Configuração
$_{21}$Sc	[Ar] $4s^2$ $3d^1$
$_{39}$Y	[Kr] $5s^2$ $4d^1$
$_{57}$La	[Xe] $6s^2$ $5d^1$
$_{58}$Ce	[Xe] $6s^2$ $4f^2$
$_{59}$Pr	[Xe] $6s^2$ $4f^3$
$_{60}$Nd	[Xe] $6s^2$ $4f^4$
$_{61}$Pm	[Xe] $6s^2$ $4f^5$
$_{62}$Sm	[Xe] $6s^2$ $4f^6$
$_{63}$Eu	[Xe] $6s^2$ $4f^7$
$_{64}$Gd	[Xe] $6s^2$ $4f^7$ $5d^1$
$_{65}$Tb	[Xe] $6s^2$ $4f^9$
$_{66}$Dy	[Xe] $6s^2$ $4f^{10}$
$_{67}$Ho	[Xe] $6s^2$ $4f^{11}$
$_{68}$Er	[Xe] $6s^2$ $4f^{12}$
$_{69}$Tm	[Xe] $6s^2$ $4f^{13}$
$_{70}$Yb	[Xe] $6s^2$ $4f^{14}$
$_{71}$Lu	[Xe] $6s^2$ $4f^{14}$ $5d^1$

Tabela 2.1.1. Configurações eletrônicas dos elementos TR.

O preenchimento da camada 4f provoca uma contração progressiva dos raios atômicos, esse fato é conhecido como *contração lantanídica*. Percorrendo a série dos lantanídeos os elétrons são adicionados a camada 4f, simultaneamente ocorre uma elevação da carga nuclear. O aumento da blindagem dos elétrons da camada 4f compensa quase

totalmente o aumento da carga nuclear, resultando numa pequena redução ao longo da série. A diminuição do raio é de aproximadamente 0,001 nm de um átomo para outro(5, 15, 16).

2.1.3. Ocorrências naturais e abundância dos elementos TR.

Os elementos TR estão amplamente distribuídos na crosta da Terra, exibindo uma grande diversidade geológica em seus depósitos. Aparecem em mais de cem minerais e em traços de muitos outros. Apesar disso, somente alguns minerais TR ocorrem em concentração suficiente a fim de justificar sua exploração comercial.

As reservas do Brasil representam menos de 1% da reserva mundial, conforme podemos observar na Tabela 2.1.2. A China é o país detentor da maior reserva do mundo terras raras, com 57,9%, tendo como sua principal fonte a bastnaesita (Figura 2.1.2). Este ocorre como subproduto do minério de ferro em minas da Mongólia. Em segundo lugar aparece a Comunidade dos Estados Independentes (Rússia e outros)(17), com 13,7%, e depois os Estados Unidos, com 9,2%, cuja principal reserva, que também é de bastnaesita, está na Califórnia. As reservas mundialmente conhecidas, estimadas em 154 milhões de toneladas, não são suficientes para a demanda mundial.

Discriminação	Reservas (10^3 t)		Produção (t)		
Países	2003	%	2002	2003	%
Brasil	109	0,1	-	-	-
África do Sul	400	0,2	-	-	-
Austrália	5.800	3,8	-	-	-
Canadá	1.000	0,7	-	-	-
China	89.000	57,9	88.000	90.000	94,5
Estados Unidos	14.000	9,2	5.000	-	-
Índia	1.300	0,8	2.700	2.700	2,8
Malásia	35	0,00	450	450	0,5
CEI	21.000	13,7	2.000	2.000	2,1
Sri Lanka	13	0,00	120	120	0,1
Outros Países	17.356	13,7	-	-	-
TOTAL	150.000	100,0	98.270	95.270	100,0

Tabela 2.1.2. Reserva e produção mineral mundial dos elementos TR em 2002 e 2003(18), sendo que t significa toneladas. Nota: principais reservas medidas e indicadas (depósitos monazíticos) aprovadas pelo DNPM (Departamento Nacional de Produção Mineral) e MME (Ministério de Minas e Energia).

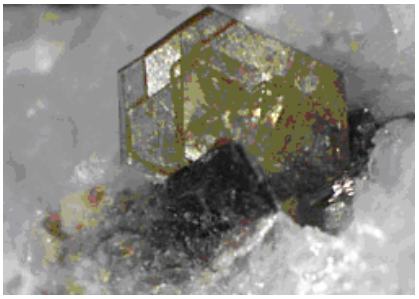


Figura 2.1.2. Foto do mineral bastnaesita $CeFCO_3$.

De acordo com os pesquisadores do CETEM (Centro de Tecnologia Mineral) e do CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), o mercado de TR permanece bastante ativo. Estudos indicam que as melhores alternativas se encontram em fontes secundárias, tal como o nióbio e o estanho.

Segundo o Grupo de Pesquisa Terras Raras do CETEM/CNPq(18), esses elementos possuem enorme importância em função das variadas aplicações na indústria de alta tecnologia tais como óptica, cerâmica, eletroeletrônica, nuclear, automobilística e petroquímica. O desenvolvimento da tecnologia de extração por solventes viabilizou a produção em escala comercial, contribuindo de forma bastante significativa para o uso de elementos TR em materiais de alta tecnologia.

2.1.4. Propriedades espectroscópicas dos íons lantanídeos.

As linhas finas de absorção e emissão dos espectros dos íons TR, que podem se apresentar alargadas de acordo com o tipo da matriz, são devidas às transições eletrônicas da camada 4f parcialmente preenchida. As variações no ambiente do íon (refletidas em geral como pequenas alterações nas energias características das linhas espectrais) aparecem devido à blindagem feita essencialmente pelos orbitais 5d e 6s. Conseqüentemente certas linhas de absorção de íons TR trivalentes geram cores específicas, sendo utilizados, por exemplo, na indústria de vidro e cerâmica(11).

A maior parte dos íons TR trivalente são coloridos, tanto em estado sólido como em solução aquosa. As cores desses íons são influenciadas, aparentemente, pelo número de elétrons f desemparelhados. Existe uma semelhança de cores dos íons com n elétrons f e os íons com 14 – n elétrons f(5, 15, 16). Já os íons TR com números de oxidação + 2 e + 4 não

possuem necessariamente cores parecidas com os elementos de número de oxidação + 3. As cores dos íons TR trivalentes estão indicadas na Tabela 2.1.3.

Elemento	Nº de e^- 4f	Cor	Elemento	Nº de e^- 4f	Cor
La^{3+}	0	Incolor	Lu^{3+}	14	Incolor
Ce^{3+}	1	Incolor	Yb^{3+}	13	Incolor
Pr^{3+}	2	Verde	Tm^{3+}	12	Verde pálido
Nd^{3+}	3	Rosa	Er^{3+}	11	Rosa
Pm^{3+}	4	Rosa	Ho^{3+}	10	Amarelo pálido
Sm^{3+}	5	Amarelo	Dy^{3+}	9	Amarelo
Eu^{3+}	6	Rosa pálido	Tb^{3+}	8	Rosa pálido
Gd^{3+}	7	Incolor	Gd^{3+}	7	Incolor

Tabela 2.1.3. Cores dos íons lantanídeos trivalentes.

Segundo a regra de seleção de Laporte, são proibidas as transições 4f via dipolo elétrico. Logo não são permitidas transições entre estados que possuem a mesma paridade em suas funções de onda(16). Ocorrem também proibições por spin, onde as transições entre estados com funções de onda de multiplicidade de spins distintos não são permitidas por dipolo magnético(2, 16, 19). O acoplamento spin órbita ocasiona o relaxamento dessa regra, pois acontece uma mistura entre a configuração 4f e outras configurações do íon.

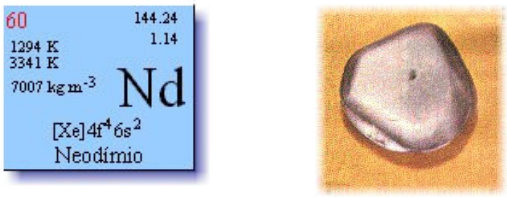
Através dos espectros de absorção dos íons TR são feitas análises qualitativas e quantitativas dos mesmos. Na medicina, os espectros de absorção desses íons podem ser usados como traçadores biológicos, ou seja, visualiza-se o caminho percorrido por medicamento em seres vivos. Isso é possível porque as bandas são muito finas e bem características. Os TRs podem emitir luz intensa e monocromática quando se encontram diluídos em determinadas redes hospedeiras. Esses hospedeiros são, em geral, TR que tem 0, 7 ou 14 elétrons na configuração 4f, compreendendo o Ítrio e Lantânio, Gadolínio e Lutécio. Em televisores a cores, a cor vermelha é produzida quando se utiliza uma matriz de ítrio dopado com Eu^{3+} ($Y_2O_2S : Eu^{3+}$), por exemplo.

2.1.5. O elemento terra rara neodímio (Nd)

2.1.5.1. Características

Na forma metálica, o neodímio (Nd) apresenta-se como um metal prateado, dúctil, maleável e macio (Figura 2.1.3). É mais resistente a corrosão que o európio (Eu), lantânio

(La) e o cério (Ce), apesar de formar um óxido esverdeado em contato com o ar. O neodímio elementar foi bem pouco utilizado desde a sua descoberta até o fim da década de 1940, pois, inicialmente, os químicos estavam extremamente empenhados em aprimorar as técnicas de separação e de purificação, a determinação das propriedades, do espectro e da reatividade desse elemento. Ainda hoje persistem limitadas aplicações para o neodímio metálico, apesar do progresso tecnológico dos TR.



(a) **(b)**

Figura 2.1.3. (a) Símbolo e propriedades químicas do neodímio. (b) Ilustração do neodímio metálico.

2.1.5.2. Aspectos históricos, aplicações e propriedades de transição.

Em 1885 houve a descoberta do neodímio. Durante uma reunião na Academia de Ciências de Viena, o barão de von Welsbash anunciou a separação da dídimia em duas novas terras raras, por meio do repetido fracionamento do nitrato de amônio de dídimio. O barão denominou-os de *praseodímia* (gêmeo verde) e *neodímia* (novo gêmeo). Inicialmente houve um descrédito dos químicos quanto a pesquisa feita por von Welsbash, mas Robert Bunsen (um antigo professor de Welsbash) reconheceu a legitimidade dessa separação.

Há uma longa história de aplicação óptica dos íons TR. A que mais se destacou foi a do íon Nd^{3+}, empregado como meio ativo para laser. O neodímio tornou-se o mais importante emissor para lasers, apesar de não ter sido o primeiro a emitir luz num sólido. Uma das razões que despertam o interesse por matrizes cristalinas ou vítreas dopadas com íons Nd^{3+} é a possibilidade de se usar lasers de diodo em 800 nm (ou em outros comprimentos de onda), como fonte de excitação do meio ativo. Isso possibilita a construção de um laser com pequenas dimensões e com baixo consumo energético. Existe no mercado lasers de diodo em 808 e 980 nm com potência de até 140 W(20). O primeiro laser de neodímio, no estado sólido, a funcionar continuamente a temperatura ambiente foi o de $CaWO_4 : Nd^{3+}$ em matriz vítrea(21), despertando um forte interesse em estudar esse íon em outros sistemas.

Um estudo básico da estrutura dos níveis energéticos dos íons Nd^{3+} permite um melhor entendimento dos lasers de neodímio. A Figura 2.1.4 mostra o diagrama dos níveis de energia

para o íon Nd^{3+}. O estado fundamental apresenta configuração $^4I_{9/2}$ e ocorre absorção de luz para diversos níveis excitados. Através de transições radiativas ou não radiativas, o íon excitado relaxa até atingir o nível de laser $^4F_{3/2}$, cujo tempo de vida varia de 200 a 1100 μs. O nível $^4F_{3/2}$ decai radiativamente em quatro transições lasers:

a) $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (ocorre aproximadamente em 1500 nm e é de difícil observação, devido à relaxação cruzada do íon Nd^{3+}(22))
b) $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ (ocorre aproximadamente em 1350 nm)
c) $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ (ocorre aproximadamente em 1060 nm)
d) $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (ocorre aproximadamente em 880 nm)

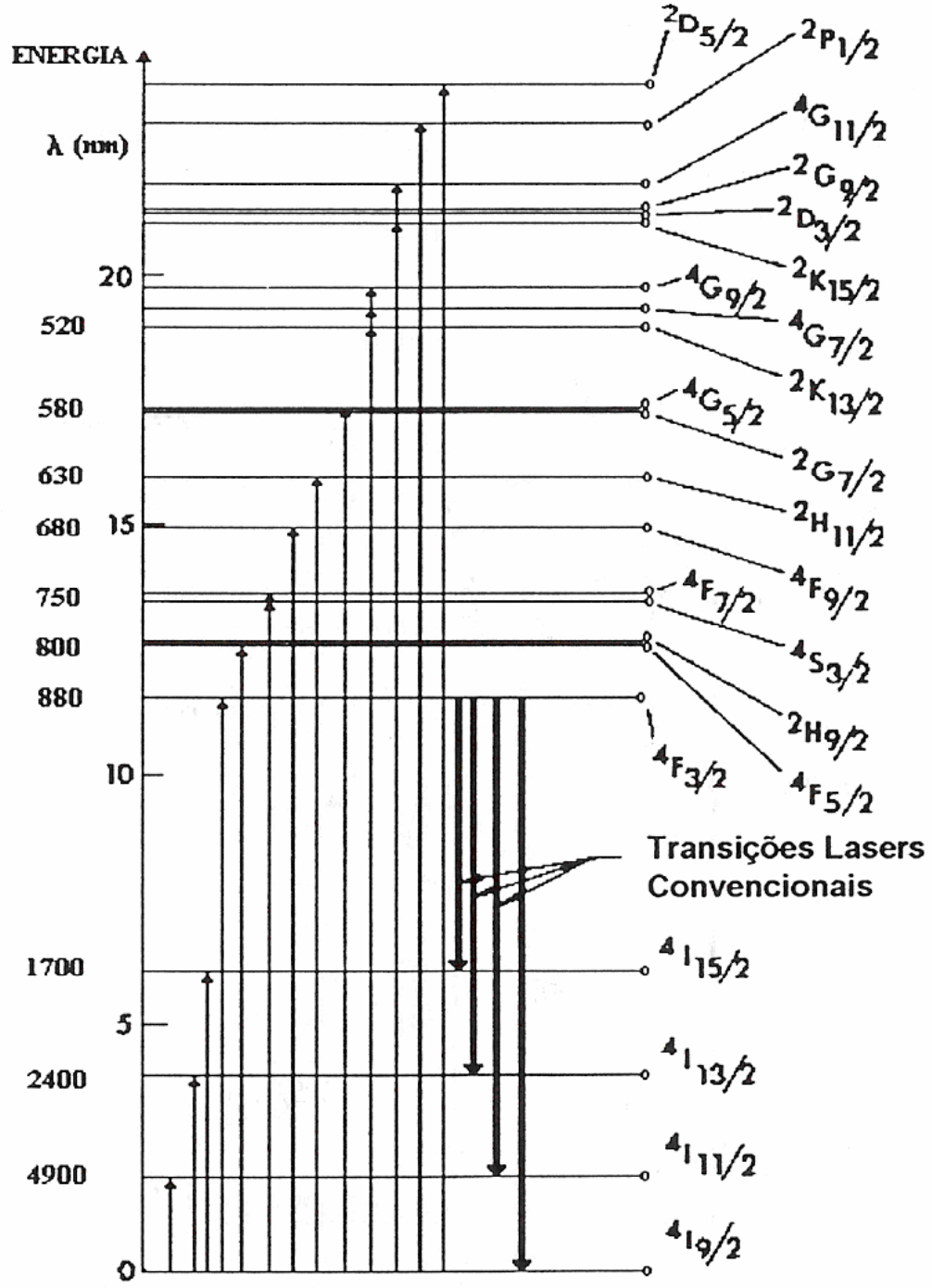


Figura 2.1.4. Diagrama dos níveis energéticos do íon Nd^{3+}.

A relaxação cruzada é um processo no qual um íon, que se encontra num estado excitado, transfere parte de sua energia para um íon vizinho. Suponhamos que um íon Nd^{3+} tenha sido excitado até o nível metaestável $^4F_{3/2}$ (observe a Figura 2.1.4) e este interaja com outro íon Nd^{3+}, que está no estado fundamental ($^4I_{9/2}$). O primeiro íon pode transferir parte de sua energia para o segundo e ambos passarem para o estado intermediário $^4I_{15/2}$. As diferenças de energia entre o nível $^4I_{15/2}$ e os outros que estão abaixo dele são muito pequenas,

conseqüentemente ambos decaem de forma rápida e não radiativamente para os estados fundamentais. O efeito desse processo é a conversão da energia de excitação original em calor, num tempo curto se comparado com o tempo de vida radiativo do nível metaestável.

Pode haver um deslocamento, alargamento ou estreitamento das bandas de absorção ou emissão do íon de acordo com a matriz usada. O campo ligante no qual o íon está inserido ocasiona um desdobramento e descolamento dos níveis de energia do íon luminescente. As bandas de absorção e emissão do íon Nd^{3+} possuem posições muito parecidas na maioria das matrizes. As intensidades e os desdobramentos das bandas são influenciados pelas interações íons-matriz, sendo que essas interações não devem ser consideradas como uma propriedade intrínseca do íon.

O valor e a forma do campo eletrostático da matriz influenciam na probabilidade de transição e conseqüentemente na intensidade das bandas. Dependendo da composição e da estrutura da matriz, o íon pode ter boas propriedades numa matriz e essencialmente nenhuma em outras. O íon Cr^{3+} é melhor emissor na matriz de Alexandrita ($BeAl_2O_4$) do que na matriz de Safira. O íon Nd^{3+} emite melhor numa matriz de tungstato de cálcio ($CaWO_4$) ou em granada (*garnet*) de alumínio e ítrio (YAG) do que em outros cristais.

2.2. Polímeros

2.2.1. Definição e classificação.

Polímero vem do grego polys = muitos e meros = partes. São também denominados de "macromoléculas", possuem peso molecular acima de 1000 e são provenientes do encadeamento de moléculas menores. A pesquisa científica dos polímeros começou cerca de 50 anos atrás, mas teve um formidável desenvolvimento. Podemos destacar os polímeros sintéticos por possuírem imediata aplicação e grande utilidade, sendo empregados desde materiais substituintes do aço até delicadas válvulas cardíacas(23).

Monômero é a molécula básica que origina o polímero e a parte repetitiva é o "mero". A junção de um enorme número de monômeros forma o polímero. Tomemos como exemplo o eteno ou etileno, cuja fórmula molecular é C_2H_4. Ligando vários etilenos forma-se um polímero conhecido por "polietileno", que é largamente consumido pelo mercado de filmes e laminados.

Os polímeros podem ser classificados, quanto aos monômeros, em:

a) Homopolímeros (formados por monômeros de uma única espécie).

b) Copolímero (formados por monômeros diferentes).
c) Lineares (os monômeros se unem lado a lado).
d) Ramificados (ocorre ramificações ao longo do polímero ou reticulados, formando "retículas" semelhantes a anéis).

A nomenclatura mais utilizada emprega os monômeros como ponto de partida. Um polímero de monômeros de cloreto de vinila, cuja fórmula é $H_2C=CHCI$, será chamado de Poli Cloreto de Vinila (o famoso PVC), muito aplicado em revestimentos de pisos e paredes, embalagens para medicamentos, bolsas de sangue, garrafas para água mineral, etc.

Existem outras formas para classificar os polímeros. As mais importantes são:

- Quanto à estrutura química: a base de classificação são os grupos funcionais presentes. Exemplos: Poliamidas, Poliuretanas, Poliésters, etc.

- Quanto ao método de preparação podem ser:
  - **a.** *Polímeros de adição:* A soma de pequenas moléculas e iguais entre si resulta no polímero. Exemplo: polietileno.
  - **b.** *Polímeros de condensação:* As condensações de dois monômeros adjacentes geram o polímero, eliminando obrigatoriamente substâncias mais simples como a água. Exemplo: a reação de uma diamina com um diácido, ambos com seis carbonos, resultando no famoso nylon, com a eliminação de moléculas de água.

- Quanto às características tecnológicas podem ser:
  - **a.** *Termoplástico* - são polímeros lineares, normais ou ramificados. Podem ser amolecidos pelo aquecimento e endurecidos pelo resfriamento, repetidas vezes, sem perder suas propriedades. Exemplo: polietileno.
  - **b.** *Termofixos* – as macromoléculas formam ligações em todas as direções do espaço. Não podem ser remoldados por aquecimento, pois uma vez aquecidos aumenta o entrelaçamento de sua rede. Exemplo: resina uréia-formol, mais conhecida por baquelite.

- Quanto ao comportamento mecânico podem ser:

a. *Elastômeros* - Inclui todas as borrachas sintéticas ou naturais. Como exemplo, podemos citar o isopreno que nada mais é que a emulsão do látex extraído da seringueira. O tempo altera a estrutura da borracha natural. Esse problema é evitado fazendo-se a "vulcanização" da borracha, ou seja, a borracha é aquecida com derivados de enxofre (James Goodyear descobriu esse método por acaso).

b. *Plásticos* – São polímeros, mais ou menos rígidos, que se apresentam em fase sólida. Exemplos: o polietileno, o PVC, etc. Em menor grau de polimerização, diversos plásticos podem ser empregados na produção de tintas, vernizes, etc., como é o caso do poliacetato de vinila (PVA). Esse polímero é usado, também, sob forma de emulsão (cola tipo tenaz, polar, etc.).

c. *Fibras* - São polímeros que possuem grande resistência à tração mecânica, portanto são usados na fabricação de fios.

2.2.2. Polímeros iônicos

Polímeros iônicos são aqueles funcionalizados com monômeros ionizáveis ao longo de sua cadeia macromolecular(24). De acordo com o número de monômeros ionizáveis dividem-se em:

a) Ionômeros: tem uma quantidade pequena de monômeros ionizáveis e estrutura apolar.
b) Polieletrólitos: tem uma grande quantidade de monômeros ionizáveis e são, em geral, solúveis em solventes polares.

Os ionômeros são mais estudados em fase sólida. Quando estão dissolvidos em solução, eles são influenciados pela polaridade do solvente com a formação de agregados iônicos ou conjunto de agregados iônicos (*multiplets*).

Os polieletrólitos são preparados em solução aquosa líquida. Nesse caso, a constante dielétrica e a força iônica do meio interferem no comportamento desses.

2.2.3. Definição dos polieletrólitos

Um polieletrólito constitui qualquer molécula, agregado ou partícula com um grande número de cargas(25). O polieletrólito contém uma seqüência de monômeros que, quando

dissolvidos em solvente polar (a água é um exemplo), se ionizam, surgindo cargas sobre a superfície do polímero. Na maioria das vezes, mesmo que os grupos ionizáveis sejam diferentes, as cargas são de mesmo sinal.

Quando um polieletrólito sofre dissociação numa solução, aparecem íons de sinais opostos, os chamados contraíons. Ao se adicionar mais de um polieletrólito a solução pode haver a criação de diferentes espécies de coíons, ou seja, íons com cargas de mesmo sinal que as geradas sobre a cadeia do polímero ou poliíon.

2.2.4. Classificação dos polieletrólitos

Podem ser classificados de diversas formas. Podemos separá-los em três classes:

- Macromoléculas naturais ou biopolímeros – exemplo: ADN (ácido desoxirribonucléico).
- Macromoléculas sintéticas – exemplo: poli (estireno sulfonado).
- Biopolímeros modificados quimicamente – exemplo: CMC (carboximetilcelulose).

Pode-se ter uma outra classificação que é quanto à natureza eletroquímica dos grupos ionizáveis. Os poliácidos com grupos COOH e SO_3H podem dissociar em poliânions e prótons H^+. As polibases com grupos NH_2 podem se ligar a um próton gerando policátions. Polieletrólitos que possuem tanto grupos ácidos e básicos são denominados *polianfóteros*, sendo carregados positivamente ou negativamente em pH baixo ou alto, respectivamente.

Outra classificação dos polieletrólitos é dada em função do pKa (cologaritmo da constante de acidez, ou seja, pKa = - log Ka) do grupo ácido. Para um melhor entendimento explicaremos o significado de pKa. Dado um ácido fraco HA, sua dissolução em água fica sujeito a um equilíbrio:

$$HA \leftrightarrow H^+ + A^-$$

A constante de acidez, ou constante de dissociação ácida Ka é definida como:

$$Ka = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

A constante de acidez Ka é proporcional a concentração dos íons formados. Quanto maior o valor de Ka mais ionizado é o ácido, conseqüentemente maior a sua força. Como o pKa é o cologaritmo da constante de acidez, um baixo valor de pKa indica um aumento da acidez.

O poli (ácido acrílico) (PAA) é um poliácido sintético fraco, devido ao fato de não acontecer a ionização dos grupos carboxila em muitos solventes(26). O poli (estireno sulfonado) é um poliácido forte, pois quando dissociado em água os grupos sulfônicos se ionizam.

2.2.5. Poliestireno sulfonado

O poliestireno (PS), que é o precursor do poli(estireno sulfonado), é produzido pela polimerização do monômero de estireno a altas temperaturas. Esse polímero é amorfo e tem baixa resistência ao impacto. A incorporação de elastômeros aumenta bastante a sua resistência. Possui inúmeras aplicações tais como: materiais descartáveis (copos, pratos e talheres), peças e gabinetes internos de refrigeradores, gabinetes e carcaças de equipamentos eletrônicos, brinquedos, cosméticos, interruptores de luz, etc.

Nesse trabalho optamos pelo uso do poli(estireno sulfonado), como nossa matriz polimérica, devido as seguintes vantagens: baixo custo, síntese fácil e realizada inteiramente na UFU, possibilidade de se fazer filmes homogêneos e controle da espessura dos mesmos. Conforme foi dito na introdução, o uso de matrizes poliméricas como material hospedeiro empregando íons TR ainda tem sido pouco estudado, o que incentivou a nossa pesquisa. Lembrando que a maior dificuldade para se usar matrizes poliméricas se encontra em buscar rotas de síntese que possibilitem a incorporação destes íons ao longo da cadeia principal, ou em cadeias laterais, do polímero.

2.2.6. Preparação do poliestireno sulfonado

O poliestireno sulfonado é o mais estudado dos polieletrólitos. Ele é obtido pela homopolimerização do ácido estireno sulfônico ou de seus sais ou, ainda, pela sulfonação do poliestireno. No entanto, o método mais usado é a sulfonação do próprio poliestireno (PS), sendo a rota comercial mais importante para a geração desse polieletrólito. Recentemente têm-se estudado o efeito da aplicação do poliestireno sulfonado na forma sódica (Na-PSS) como aditivo em argamassas e concretos de cimento Portland CPV32(27).

A reação do PS com ácido sulfúrico a temperaturas acima de 100 ^{0}C(28, 29, 30, 31), foi um dos primeiro métodos na obtenção do poliestireno sulfonado. As altas temperaturas podem provocar a degradação por oxidação da cadeia e tendo como conseqüência o entrecruzamento dessas cadeias, provenientes da formação de sulfonas. Podemos atribuir esse efeito ao ataque dos grupos sulfônicos já inseridos a um polímero a anéis não substituídos(30, 31). Outro aspecto a ser citado é que o grau de sulfonação excede, em muitos casos, a 100%, isto é, alguns anéis foram dissulfonados.

Outro método é a sulfonação do PS na forma granular, usando ácido sulfúrico 96% a 100° C e sulfato de prata como catalisador. O polímero obtido ficou menos degradado e reticulado com uma redução do tempo de reação(32). Com a utilização de ácido sulfúrico 100% e uma quantidade maior de catalisador conseguiu-se diminuir o tempo e a temperatura. Isso manteve a massa molecular e a distribuição da massa molecular(31).

Os métodos citados anteriormente trabalham com reações que ocorrem em meio heterogêneo, dificultando o controle da distribuição dos grupos sulfônico sobre a cadeia do polímero e prejudicando a homogeneidade do produto formado.

Outro agente sulfonante é o trióxido de enxofre. Esse é usado na forma de complexos orgânicos, sendo a reação processada em meio homogêneo(33). O principal motivo de se utilizar a complexação é diminuir a reatividade do grupo SO_3^- para impedir reações de entrecruzamento, isto é, a reatividade do SO_3- deve ocorrer em determinada região da molécula.

Podemos ainda citar outro método que é a adição de uma solução de PS em ciclohexano a uma mistura de ácido sulfúrico e pentóxido de fósforo, sob forte agitação. O produto formado, obtido em fase aquosa, se separa do solvente orgânico. Os polímeros obtidos por este método apresentam um grau de sulfonação entre 90 e 95%(31).

Capítulo

3

Propriedades Ópticas do Poliestireno Sulfonado dopado com Íons de Neodímio

Métodos espectroscópicos e modelo teórico para transição eletrônica

3. Métodos espectroscópicos. Modelo teórico para transição eletrônica.

3.1. Métodos espectroscópicos.

3.1.1. Luminescência

A luminescência consiste num processo físico no qual um sistema excitado retorna, em geral, para o estado fundamental através da emissão de um fóton(34). Podemos citar várias situações em que esse fenômeno é evidenciado: os produtos alvejantes (que usam impurezas atômicas luminescentes) na lavagem de roupas, a luz verde dos vaga-lumes, os tubos de raios catódicos das televisões, as placas de sinalização, etc.

Os primeiros estudos da luminescência ocorreram com os alquimistas a quatros séculos atrás, porém isso só foi compreendido em sua real complexidade com o advento da mecânica quântica. Uma substância ao absorver energia excita seus átomos, tornando-se instável. Em certos materiais a energia liberada pode escapar da absorção de átomos adjacentes e ser percebida como radiação luminosa (luminescência).

A energia utilizada para excitar os átomos determina o tipo de luminescência:

a) Quimioluminescência: baseada na energia de uma reação química. Inclui a bioluminescência, vistas em seres vivos, tal como os vaga-lumes, alguns peixes, certos fungos e bactérias.
b) Catodoluminescência: a energia é fornecida por um feixe de elétrons de alta energia.
c) Termoluminescência: estimulação térmica da emissão luminescente excitada por outro meio.
d) Fotoluminescência: é uma luminescência que pára no mesmo instante que a ação da radiação de excitação. A fosforescência é uma luminescência que se prolonga após a aplicação dessa ação.
e) Radioluminescência: a excitação do material é feita por meio de radiação.
f) Triboluminescência: fricção (energia mecânica) de um determinado material(35).

No caso específico da fotoluminescência existe uma categoria denominada *luminescência retardada*. Nesse caso ocorre uma acumulação de energia em um nível energético intermediário, gerando um atraso no decaimento de energia. Isso pode ocorrer da seguinte forma:

- Aniquilação tripleto-tripleto para formar uma entidade molecular de um estado excitado de singleto e outra entidade molecular no estado eletrônico fundamental.
- Combinação de íons com cargas contrárias ou de um elétron e um cátion. Essa emissão envolve, no mínimo, dois reagentes por meio de um processo fotoquímico.

Em comum, esses processos são utilizados com a finalidade de excitar o sistema de interesse.

3.1.2. Espectroscopia de sistemas atômicos

Os elétrons num dado átomo estão distribuídos em níveis de energia discretos seguindo o princípio de exclusão de Pauli. Um elétron pode transitar de um estado para outro emitindo ou absorvendo energia. Informações importantes da estrutura interna dos átomos podem ser obtidas a partir dessas propriedades. A seguir, apresentaremos duas técnicas de espectroscopia, a absorção e a fluorescência, empregadas nesse trabalho.

3.1.2.1. Emissão atômica

Um esquema do aparato utilizado é ilustrado na Figura 3.1.1. O calor gerado pela combustão do gás, que contém o material estudado, excita os átomos ou moléculas para um nível mais energético. O monocromador seleciona os vários comprimentos de onda emitidos e o detector mede sua respectiva intensidade. Como os níveis de energia do átomo são discretos, aparecem linhas espectrais características de cada elemento ou composto que compõe a chama.

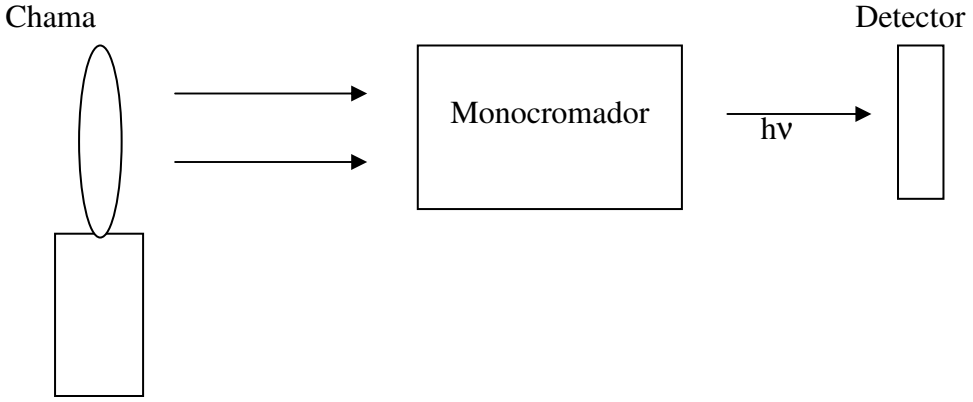


Figura 3.1.1. Aparato experimental para medida de emissão atômica e/ou complexos.

3.1.2.2. Absorção atômica

Na Figura 3.1.2 temos o esquema de uma montagem para medir o espectro de absorção de um dado material. Uma fonte de luz, com espectro largo, emite em diversos comprimentos de onda. A luz transmitida através da amostra é monocromatizada pelo monocromador e o sinal é coletado num detector. Primeiramente se faz uma varredura no espectro da lâmpada, sem amostra, para se levantar a curva de base e, em seguida, o mesmo procedimento é realizado com a presença da amostra. Comparando as duas curvas obtêm-se o espectro de absorção.

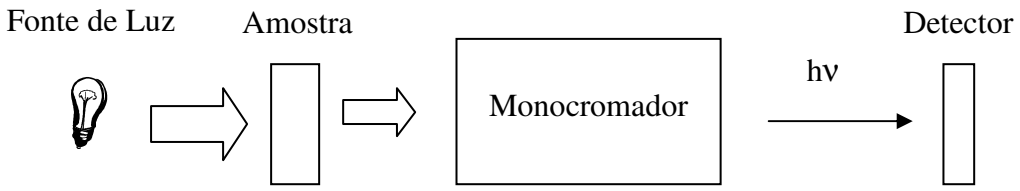


Figura 3.1.2. Experimento para medida de absorção.

3.1.2.3. Fluorescência atômica

Quando uma amostra absorve radiação, essa pode ser reemitida em todas as direções e em comprimentos de onda maiores que os da radiação incidente. O aparato usado é bastante parecido com o da absorção atômica e é mostrada na Figura 3.1.3.

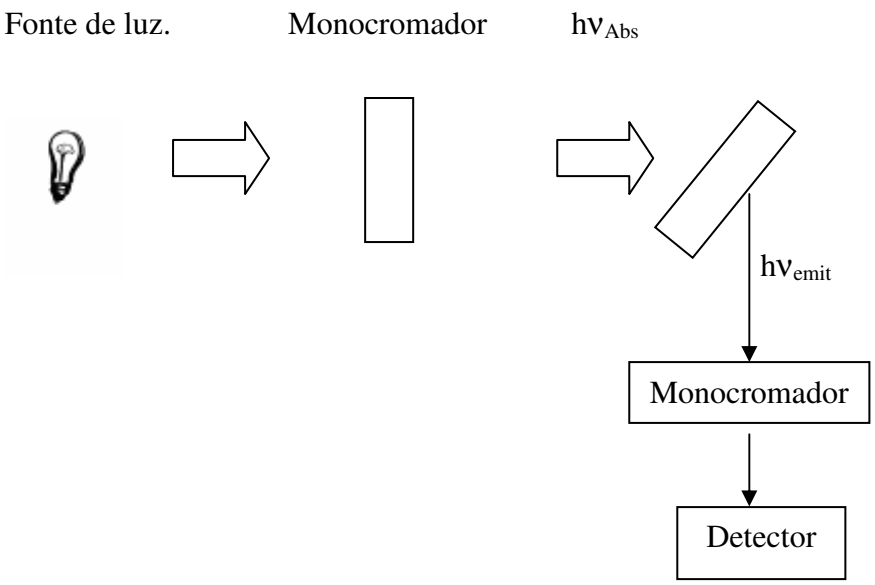


Figura 3.1.3. Aparato experimental para espectroscopia atômica.

A diferença deste arranjo experimental para o da absorção é que temos mais um monocromador para varrer o espectro da radiação emitida pela amostra. Atualmente, a luz de excitação é substituída por uma fonte de excitação laser que proporciona uma maior intensidade de excitação (potência típica de 1 W por comprimento de onda) com uma largura espectral de poucos nanômetros (aproximadamente 10 nm). Do ponto de vista energético, o que acontece na fluorescência é que o elétron é excitado, pela radiação incidente, para um nível maior de energia. O elétron pode decair para um outro nível, que não seja o inicial, emitindo luz (Figura 3.1.4).

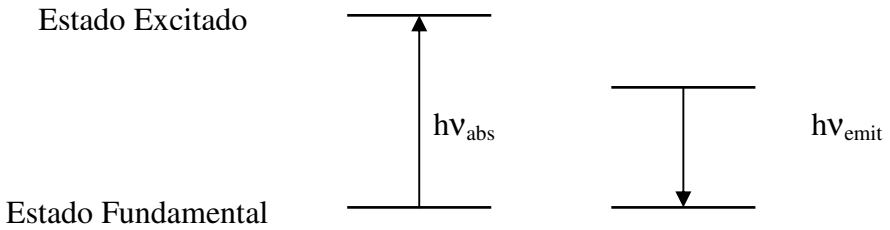


Figura 3.1.4. Processo de fluorescência atômica com a emissão de um fóton ($\nu_{abs} > \nu_{emit}$).

3.2. Modelo teórico para transição eletrônica

3.2.1. A radiação de átomos

3.2.1.1. Tratamento Clássico

Um átomo é composto por um núcleo, de carga positiva e onde está a maior parte da massa atômica, e de elétrons, de carga negativa e que orbitam em torno do núcleo na forma de uma nuvem eletrônica. A energia para os estados ligados do átomo determina à forma da nuvem eletrônica. A Figura 3.2.1 mostra um átomo sem a presença de campo elétrico externo (a) e com a presença de um campo elétrico (b). A aplicação desse campo gera uma deformação da nuvem eletrônica que por sua vez induz o aparecimento de um dipolo elétrico $\vec{p}$.

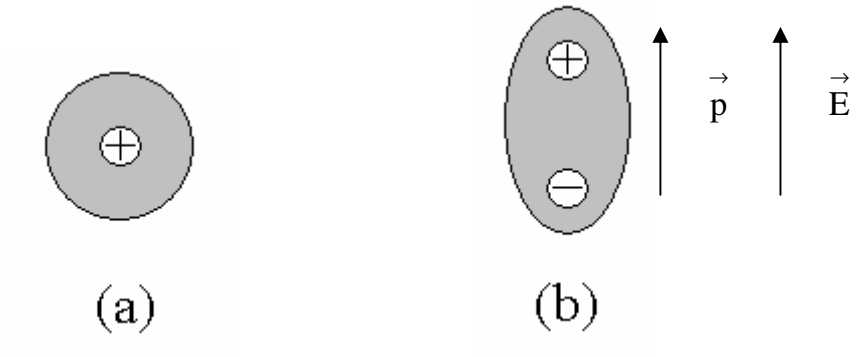


Figura 3.2.1. Átomo representado pelo núcleo e pela nuvem eletrônica distribuída uniformemente em torno desse. (a) Sem aplicação de campo elétrico. (b) Com aplicação de campo elétrico.

Considerando que a ligação do elétron com o átomo seja feita por uma energia potencial U da forma de um oscilador harmônico amortecido:

$$U = \frac{m\omega_0^2 x^2}{2} + m\gamma x \dot{x} \tag{3.2.1}$$

onde m, ω_0 e γ são, respectivamente, a massa do elétron, a freqüência de ressonância do sistema e o coeficiente de absorção (termo dissipativo). Pode-se escrever a equação de movimento para esse elétron como:

$$\frac{d^2\vec{x}}{dt^2}+\gamma\frac{d\vec{x}}{dt}+\omega_0^2\vec{x}=-\frac{e\vec{E}}{m} \tag{3.2.2}$$

Supondo que o campo elétrico $\vec{E}$ seja:

$$\vec{E}=\vec{E}_0\exp[i(kx-\omega t)] \tag{3.2.3}$$

Sendo que k é o número de onda. Uma solução para equação (3.2.2) é:

$$\vec{x}=-\frac{e\vec{E}}{m(\omega_0^2-\omega^2-i\gamma\omega)} \tag{3.2.4}$$

A polarização $\vec{P}$ de um sistema atômico constituído por um número N de átomos por unidade de volume que estejam sendo irradiados é:

$$\vec{P}=-Ne\vec{x} \tag{3.2.5}$$

Substituindo a equação (3.2.4) na equação (3.2.5):

$$\vec{P}=\frac{Ne^2\vec{E}}{m(\omega_0^2-\omega^2-i\gamma\omega)} \tag{3.2.6}$$

A equação de onda para um meio que possui polarização é dada por:

$$\vec{\nabla}^2\vec{E}-\frac{n^2}{c^2}\frac{\partial^2\vec{E}}{\partial t^2}=\mu_0\frac{\partial^2\vec{P}}{\partial t^2} \tag{3.2.7}$$

Substituindo a equação (3.2.6) na equação acima:

$$\vec{\nabla}^2\vec{E}=\frac{1}{c^2}\left(1-\frac{Ne^2}{m\varepsilon_0(\omega_0^2-\omega^2-i\gamma\omega)}\right)\frac{\partial^2\vec{E}}{\partial t^2} \tag{3.2.8}$$

Usando a equação (3.2.3) na equação (3.2.8):

$$k^2=\frac{\omega^2}{c^2}\left(1-\frac{Ne^2}{m\varepsilon_0(\omega_0^2-\omega^2-i\gamma\omega)}\right) \tag{3.2.9}$$

Conseqüentemente o número de onda k pode ser expresso como uma soma de uma parte real e outra imaginária:

$$\mathbf{k = k_{real} + ik_{imaginário}} \tag{3.2.10}$$

O índice de refração complexo η é dado por:

$$\boldsymbol{\eta = n + iy} \tag{3.2.11}$$

y é o coeficiente de extinção do índice de refração. O número de onda e o índice de refração complexo ficam relacionados da forma abaixo:

$$k = \frac{\omega}{c}\eta \tag{3.2.12}$$

O índice de refração complexo torna-se:

$$\eta = \sqrt{1 - \frac{Ne^2}{m\varepsilon_0(\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega)}} \tag{3.2.13}$$

Desse modo, a equação (3.2.3) altera-se para:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \exp(-\beta z)\exp[i(kx - \omega t)] \tag{3.2.14}$$

A medida que a onda se propaga no material, a amplitude diminui exponencialmente. A energia decai com exp(-2β), pois essa é proporcional a $|E|^2$. O termo 2β é o coeficiente de absorção do material. Quando uma dada intensidade I_0 incidir num material, com $\alpha = 2\beta$, tem-se que:

$$I = I_0 \exp(-\alpha z) \tag{3.2.15}$$

A Figura 3.2.2 mostra graficamente a variação da intensidade de luz em função da distância à superfície do meio.

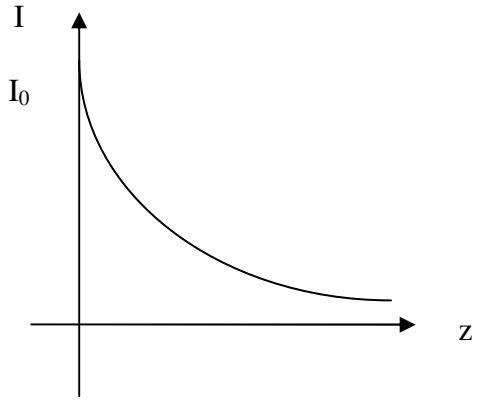


Figura 3.2.2. Gráfico da intensidade de luz em função da distância à superfície do meio.

Isolando α da equação (3.2.15):

$$\alpha = 2{,}3026 \frac{\mathrm{Log}\left(\frac{I_0}{I}\right)}{z} \tag{3.2.16}$$

Onde se pode definir: Abs = $\mathrm{Log}\left(\frac{I_0}{I}\right)$, sendo que o termo Abs é a absorbância do material.

A razão entre a intensidade transmitida (I) e a intensidade incidente (I_0), ambas para um comprimento de onda (λ), é a transmitância (T) da amostra (veja equação (3.2.17)). Experimentalmente é verificado que a intensidade transmitida varia com o comprimento da amostra (L) e com a concentração molar (C) da espécie absorvedora, conforme a lei de Lambert-Beer, observe a equação (3.2.18), e que está de acordo com a equação (3.2.15). Lembrando que o parâmetro α é o coeficiente de absorção molar, também conhecido por coeficiente de extinção. Esse parâmetro depende da freqüência de radiação incidente e é maior na freqüência em que a absorção é mais intensa. Outras definições para a absorbância (Abs), também denominada absorvância ou densidade óptica, estão expressas na equação (3.2.19).

$$T = \frac{I}{I_0} \tag{3.2.17}$$

$$I = I_0\, 10^{-\alpha C L} \tag{3.2.18}$$

$$\mathrm{Abs} = -\log T \quad \text{ou} \quad \mathrm{Abs} = \alpha C L \tag{3.2.19}$$

3.2.1.2. Tratamento Quântico - A Regra de Ouro de Fermi

3.2.1.2.1. Interação com o campo eletromagnético

O hamiltoniano H que expressa a interação de um elétron, de energia potencial V(r), com um campo eletromagnético(36), descrito pelo potencial vetor $\vec{A}\left(\vec{r}, t\right)$, pode ser escrito como:

$$H = \frac{\left[\vec{p} + (e/c)\,\vec{A}\left(\vec{r}, t\right)\right]^2}{2m} + V(r) \qquad (3.2.20)$$

Sendo $\vec{p}$ o vetor momento linear, e a carga do elétron, c a velocidade da luz e m a massa do elétron. Lembrando que, da teoria da perturbação dependente do tempo, $H = H_0 + \alpha H_1$, onde H_0 é o hamiltoniano independente do tempo, αH_1 é o hamiltoniano dependente do tempo, podemos escrever as expressões:

$$H_o = \frac{\vec{p}^{\,2}}{2m} + V(r) \qquad (3.2.21)$$

$$\alpha H_1 = \frac{e}{mc}\vec{A}\left(\vec{r}, t\right).\vec{p} \qquad (3.2.22)$$

Para obtermos a equação (3.2.22) consideramos um calibre (*gauge*) descrito por:

$$\vec{\nabla}\,.\,\vec{A}\left(\vec{r}, t\right) = 0 \qquad (3.2.23)$$

Nessas condições temos que $\vec{p}\,.\vec{A} = \vec{A}\,.\,\vec{p}$ e desprezamos o termo quadrático em $\vec{A}(\vec{r}, t)$. Se considerarmos a carga eletrônica *e* como um parâmetro de α, então o termo $\vec{A}^2$ será de segunda ordem. O termo $\vec{A}^2$ contribui para o espalhamento da luz de um átomo e para a transição com a emissão de dois fótons, apesar de não contribuir para a transição na qual emite (ou absorve) apenas um fóton. A probabilidade de transição envolvendo dois fótons envolve um fato $(e^2)^2$, visto que a probabilidade de transição de um fóton é proporcional a e^2.

A equação (3.2.24) apresenta o potencial vetor para a emissão e absorção de um fóton.

$$\vec{A}\left(\vec{r}, t\right) = \vec{A}_0^{\,*}\left(\vec{r}\right) e^{i\omega t} + \vec{A}_0\left(\vec{r}\right) e^{-i\omega t} \qquad (3.2.24)$$

O primeiro termo da equação acima, relacionado com a emissão de um fóton, deve ser incluído em αH_1, já o segundo termo está relacionado com a absorção de um fóton. A dependência temporal ($e^{i\omega t}$ do 1º termo e $e^{-i\omega t}$ do 2º termo) é exatamente a mesma de um oscilador harmônico, isto é, podemos dizer que o campo eletromagnético consiste numa

coleção de osciladores harmônicos quantizados. O "número de ocupação" n (representa o vetor estado do oscilador harmônico) pode ser associado com o número de fótons. O operador $\vec{A}_0^*$ aumenta o número de fótons de uma unidade, enquanto que o operador $\vec{A}_0$ diminui o número de fótons de uma unidade.

Usaremos uma das equações de Maxwell, no sistema de unidades CGS, para incluir a interação eletrônica com um campo externo (elétrico ou magnético):

$$\vec{\nabla} \times \vec{B}\left(\vec{r},t\right) - \frac{1}{c}\frac{\partial \vec{E}\left(\vec{r},t\right)}{\partial t} = \frac{4\pi}{c}\vec{j}\left(\vec{r},t\right) \tag{3.2.25}$$

Onde $\vec{j}\left(\vec{r},t\right)$ é a densidade de corrente. Podemos expressar os campos, elétrico e magnético, em função de um potencial escalar $\phi\left(\vec{r}\right)$ e de um potencial vetor $\vec{A}\left(\vec{r},t\right)$:

$$\vec{B}\left(\vec{r},t\right) = \vec{\nabla} \times \vec{A} \tag{3.2.26}$$

$$\vec{E}\left(\vec{r},t\right) = -\frac{1}{c}\frac{\partial \vec{A}\left(\vec{r},t\right)}{\partial t} - \vec{\nabla}\phi\left(\vec{r}\right) \tag{3.2.27}$$

Substituindo a equação (3.2.26), a equação (3.2.27) e a relação $\vec{\nabla} \times \left(\vec{\nabla} \times \vec{A}\right) = -\nabla^2\vec{A} + \vec{\nabla}\left(\vec{\nabla}.\vec{A}\right)$ na equação (3.2.25), temos:

$$-\nabla^2\vec{A}\left(\vec{r},t\right) + \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\vec{A}\left(\vec{r},t\right)}{\partial t^2} + \vec{\nabla}\left(\vec{\nabla}.\vec{A} + \frac{1}{c}\frac{\partial\phi}{\partial t}\right) = \frac{4\pi}{c}\vec{j}\left(\vec{r},t\right) \tag{3.2.28}$$

Se a distribuição de cargas é estática, $\rho\left(\vec{r},t\right)$ é independe do tempo, podemos trabalhar com o calibre da equação (3.2.23). Se substituirmos a equação (3.2.23) na equação (3.2.28) e lembrando que $\frac{\partial\phi}{\partial t} = 0$, obtemos:

$$-\nabla^2\vec{A}\left(\vec{r},t\right) + \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\vec{A}\left(\vec{r},t\right)}{\partial t^2} = \frac{4\pi}{c}\vec{j}\left(\vec{r},t\right) \tag{3.2.29}$$

e ainda substituir a equação (3.2.24) na equação (3.2.29):

$$-\nabla^2 \vec{A}_0\left(\vec{r}\right) - \frac{\omega^2}{c^2}\vec{A}_0\left(\vec{r}\right) = 0 \qquad (3.2.30)$$

A solução da equação (3.2.30) é:

$$\vec{A}_0\left(\vec{r}\right) = \vec{A}_0\, e^{i\vec{k}.\vec{r}} \qquad (3.2.31)$$

Sendo:

$$k^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \qquad (3.2.32)$$

A escolha do calibre da equação (3.2.23) implica que:

$$\vec{k}\,.\,\vec{A}_0 = 0 \qquad (3.2.33)$$

De acordo com esse potencial vetor encontramos as seguintes expressões para os campos elétrico e magnético:

$$\vec{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \vec{A}}{\partial t} = \frac{i\omega}{c}\vec{A}_0\, e^{i\left(\vec{k}.\vec{r} - \omega t\right)} + \text{complexo conjugado} \qquad (3.2.34)$$

$$\vec{B} = \vec{\nabla}\ \text{x}\ \vec{A} = i\,\vec{k}\ \text{x}\ \vec{A}_0\, e^{i\left(\vec{k}.\vec{r} - \omega t\right)} + \text{complexo conjugado} \qquad (3.2.35)$$

A derivada em relação ao tempo do gradiente do potencial escalar da equação (3.2.34) é nula, pois este só depende da posição.

A densidade de energia do campo eletromagnético é:

$$\frac{1}{8\pi}\left(\vec{E}^2 + \vec{B}^2\right) = \frac{1}{8\pi}\left[2\,\frac{\omega^2}{c^2}\,\vec{A}_0\,.\,\vec{A}_0^{\,*} + 2\left(\vec{k}\ \text{x}\ \vec{A}_0\right).\left(\vec{k}\ \text{x}\ \vec{A}_0^{\,*}\right) + \text{termos oscilantes}\right] \qquad (3.2.36)$$

Para sumir com os termos oscilantes, tomamos uma média no tempo e utilizamos à equação (3.2.33):

$$\left(\vec{k}\ \text{x}\ \vec{A}_0\right).\left(\vec{k}\ \text{x}\ \vec{A}_0^{\,*}\right) = k^2\,\vec{A}_0\,.\,\vec{A}_0^{\,*} \qquad (3.2.37)$$

Considerando que $k^2 = \frac{\omega^2}{c^2}$:

$$\frac{1}{8\pi}\left(\vec{E}^2 + \vec{B}^2\right) = \frac{\omega^2}{2\pi c^2}\vec{A}_0 . \vec{A}_0^* \qquad (3.2.38)$$

Caso o sistema esteja dentro de uma caixa de volume V, a energia total do campo eletromagnético fica:

$$\int d^3r \; \frac{1}{8\pi}\left(\vec{E}^2 + \vec{B}^2\right) = \frac{\omega^2 V}{2\pi c^2}\left|\vec{A}_0\right|^2 \qquad (3.2.39)$$

Suponhamos que cada fóton tenha energia $\hbar\omega$ e que essa energia seja transportada por N fótons:

$$\frac{\omega^2 V}{2\pi c^2}\left|\vec{A}_0\right|^2 = N\hbar\omega \qquad (3.2.40)$$

A polarização do campo elétrico determina a direção de $\vec{A}_0^*$, sendo que essa direção será indicada pelo vetor unitário $\vec{\varepsilon}$, o qual obedecerá às condições:

$$\begin{aligned} \vec{\varepsilon} . \vec{\varepsilon} &= 1 \\ \vec{\varepsilon} . \vec{k} &= 0 \end{aligned} \qquad (3.2.41)$$

Isso resultará na seguinte equação:

$$\vec{A}\left(\vec{r}, t\right) = \sqrt{\frac{2\pi c^2 N\hbar}{\omega V}} \; \vec{\varepsilon}\, e^{i\left(\vec{k} . \vec{r} - \omega t\right)} \qquad (3.2.42)$$

Podemos adaptar a equação (3.2.42) para a Eletrodinâmica Quântica da seguinte forma:

a) O potencial vetor da absorção de um quantum de luz por uma partícula carregada de um estado inicial, que possuía N fótons de freqüência ω, é:

$$\vec{A}\left(\vec{r}, t\right) = \sqrt{\frac{2\pi c^2 N\hbar}{\omega V}} \; \vec{\varepsilon}\, e^{i\left(\vec{k} . \vec{r} - \omega t\right)} \qquad (3.2.43)$$

b) O potencial vetor da emissão de um quantum de luz por uma partícula carregada para um estado final, que possui N + 1 fótons, é:

$$\vec{A}\left(\vec{r}, t\right) = \sqrt{\frac{2\pi c^2 (N+1)\hbar}{\omega V}} \quad \vec{\varepsilon}\, e^{-i\left(\vec{k}\,.\,\vec{r} - \omega t\right)} \tag{3.2.44}$$

Utilizando a equação (3.2.22) podemos estabelecer uma expressão para a emissão de apenas um fóton de freqüência ω, de um estado sem nenhum fóton:

$$\alpha H_1 = \frac{e}{mc}\sqrt{\frac{2\pi c^2 \hbar}{\omega V}} \quad \vec{\varepsilon}\,.\,\vec{p}\, e^{-i\left(\vec{k}\,.\,\vec{r} - \omega t\right)} \tag{3.2.45}$$

Sendo:

$$c_m(t) = \frac{-ie}{mc\hbar}\sqrt{\frac{2\pi c^2 \hbar}{\omega V}} \quad \left\langle \phi_m \,|\, e^{-i\vec{k}\,.\,\vec{r}}\, \vec{\varepsilon}\,.\,\vec{p} \,|\, \phi_k \right\rangle \int_0^t dt' \exp[i(E_m^O - E_k^0 + \hbar\omega)t'/\hbar] \tag{3.2.46}$$

A **equação (3.2.46)** pode encontrada na referência(36).

Assim a probabilidade de transição de um estado inicial k para outro estado m fica:

$$P_{k\to m}(t) = \frac{2\pi e^2}{m^2 \hbar\omega V}\left|\left\langle \phi_m \left| e^{-i\vec{k}\,.\,\vec{r}}\, \vec{\varepsilon}\,.\,\vec{p} \right| \phi_k \right\rangle\right|^2 \left| \int_0^t dt' \exp[i(E_m^0 - E_k^o + \hbar\omega)t'/\hbar] \right|^2 \tag{3.2.47}$$

Escrevemos o fator de dependência temporal como:

$$\left|\int_0^t dt'\, e^{i\Delta t'}\right|^2 = \left|\frac{e^{i\Delta t} - 1}{i\Delta}\right|^2 = \left|\frac{2}{\Delta} e^{i\Delta t}\, \mathrm{sen}\frac{\Delta t}{2}\right|^2 = \frac{4}{\Delta^2}\,\mathrm{sen}^2\frac{\Delta t}{2} \tag{3.2.48}$$

Onde:

$$\Delta = \frac{E_m^0 - E_k^o + \hbar\omega}{\hbar} \tag{3.2.49}$$

Podemos concluir que a equação (3.2.47) aumenta linearmente com o tempo e definimos a probabilidade de transição por unidade de tempo como:

$$\Gamma_{k\to m} = 2\pi\hbar\,\frac{2\pi e^2}{m^2\hbar\omega V}\left|\left\langle \phi_m \,|\, e^{-i\vec{k}\,.\,\vec{r}}\, \vec{\varepsilon}\,.\,\vec{p} \,|\, \phi_k \right\rangle\right|^2 \delta(E_k^0 - E_m^o - \hbar\omega) \tag{3.2.50}$$

No caso de ser uma perturbação dependente do tempo da forma a seguir:

$$V(t) = V^*\, e^{-i\omega t} \tag{3.2.51}$$

a taxa de probabilidade de transição torna-se:

$$\Gamma_{k\to m} = \frac{2\pi}{\hbar}\left|\left\langle \phi_m \,|\, V^* \,|\, \phi_k \right\rangle\right|^2 \delta\,(E_k^0 - E_m^o - \hbar\omega) \tag{3.2.52}$$

Fisicamente podemos afirmar que $\Gamma_{k\to m}$ representa a probabilidade de transição por unidade de tempo para um átomo que efetua uma transição do estado ϕ_k para outro estado ϕ_m, acompanhado pela emissão de um quantum de luz de energia $\hbar\omega$. A função delta garante a conservação de energia:

$$\hbar\omega = E_k^0 - E_m^o \tag{3.2.53}$$

O fóton geralmente é detectado dentro de um determinado intervalo de momento $(\vec{k}, \vec{k} + \Delta\vec{k})$, em torno de $|\vec{k}| = \frac{\omega}{c}$, conseqüentemente a taxa de transição medida, sendo essa somada sobre todos os estados fotônicos possíveis nesse intervalo, é dada por:

$$R_{k\to m} = \sum_{\Delta\vec{k}} \Gamma_{k\to m} \tag{3.2.54}$$

3.2.1.2.2. Espaço de fases

Inicialmente determinaremos a densidade de estados fotônicos, isto é, o número de estados fotônicos no intervalo de momento $(\vec{k}, \vec{k} + \Delta\vec{k})$. Podemos escrever o potencial vetor como:

$$\vec{A}\left(\vec{r}, t\right) = \frac{1}{\sqrt{V}}\,\vec{a}\,e^{i\left(\vec{k}\,.\,\vec{r} - \omega t\right)} + \text{ complexo conjugado} \tag{3.2.55}$$

V é o volume da região calculada. As condições de contorno e o formato da "caixa" podem variar, mas o volume tem que ser grande. A caixa será considerada um cubo de lado L e com as seguintes condições de contorno periódicas:

$$\begin{aligned} \vec{A}(x + L, y, z, t) &= \vec{A}(x, y, z, t) \\ \vec{A}(x, y + L, z, t) &= \vec{A}(x, y, z, t) \\ \vec{A}(x, y, z + L, t) &= \vec{A}(x, y, z, t) \end{aligned} \tag{3.2.56}$$

Essas condições implicam que os números de onda e os momentos são quantizados. A equação (3.2.55) impõe que:

$$e^{i\kappa_x L} = e^{i\kappa_y L} = e^{i\kappa_z L} = 1 \tag{3.2.57}$$

Os números de onda são:

$$k_x = \frac{2\pi}{L} n_x \qquad k_y = \frac{2\pi}{L} n_y \qquad k_z = \frac{2\pi}{L} n_z \tag{3.2.58}$$

Onde n_x, n_y e n_z são números inteiros. Além disso, temos:

$$\Delta k = \Delta k_x \, \Delta k_y \, \Delta k_z = \left(\frac{2\pi}{L^3}\right) \Delta n_x \, \Delta n_y \, \Delta n_z \tag{3.2.59}$$

$$\omega = \left|\vec{k}\right| c = \frac{2\pi c}{L} \sqrt{n_x^{\,2} + n_y^{\,2} + n_z^{\,2}} \tag{3.2.60}$$

Usando a equação (3.2.54) somamos sobre todos os valores de (n_x, n_y, n_z) no intervalo de equação (3.2.59):

$$R_{\kappa\to m} = \sum_{\Delta \vec{k}} \Gamma_{\kappa\to m} = \int d^3 \vec{n} \, \Gamma_{\kappa\to m} = \int \frac{L^3}{(2\pi)^3} d^3 \vec{k} \, \Gamma_{\kappa\to m} = \int \frac{V d^3 \vec{p}}{(2\pi\hbar)^3} \Gamma_{\kappa\to m} \tag{3.2.61}$$

Com relação à equação (3.2.61) utilizamos as seguintes passagens:

a) À medida que V aumenta, os estados se tornam muito densos, portanto convertemos a soma numa integral.
b) Usamos a equação (3.2.59).
c) Usamos a relação à equação do momento:

$$\vec{p} = \hbar \vec{k} \tag{3.2.62}$$

d) A integração é feita sobre o volume do espaço dos momentos, definido pelo equipamento experimental.

Podemos escrever:

$$d^3 \vec{p} = d\Omega_{\vec{p}} \, p^2 dp = d\Omega_{\vec{p}} \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 d\left(\frac{\omega}{c}\right) \hbar^3 \tag{3.2.63}$$

$d\Omega_{\vec{p}}$ é a diferencial do ângulo sólido. A função delta (que conserva energia) é integrada, resultando em:

$$R_{\kappa\to m} = \int \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega V} \left| \left\langle \phi_m \left| e^{-i\vec{k}.\vec{r}} \vec{\varepsilon}.\vec{p} \right| \phi_k \right\rangle \right|^2 d\Omega_{\vec{p}} \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \text{ x } \hbar^3 \frac{\omega^2}{c^3} \frac{d(\hbar\omega)}{\hbar} \delta(E_k^0 - E_m^0 - \hbar\omega)$$

$$R_{\kappa\to m} = \int d\Omega_{\vec{p}} \frac{\alpha}{2\pi} \omega_{km} \left| \frac{1}{mc} \left\langle \phi_m \left| e^{-i\vec{k}.\vec{r}} \vec{\varepsilon}.\vec{p} \right| \phi_k \right\rangle \right|^2 \tag{3.2.64}$$

com:

$$\omega_{km} = \frac{E_k^0 - E_m^0}{\hbar} \tag{3.2.65}$$

O espaço de fases pode ser expresso por:

$$d^3\vec{n} = \frac{V\, d^3\vec{p}}{(2\pi\hbar)^3} \tag{3.2.66}$$

Esse espaço de fases não se limita aos fótons. Um elétron livre pode ser escrito pela função de onda plana $\frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{p}.\vec{r}/\hbar}$, tendo a mesma densidade de estados. Existe apenas uma diferença, a relação de energia (com relação a função delta) e o momento é dada por $E = \frac{\vec{p}^2}{2m}$, ao invés de $E = pc$.

Para várias partículas livres no estado final, definimos a densidade de estado como:

$$\prod_k \frac{V\, d^3\vec{p}_k}{(2\pi\hbar)^3} \tag{3.2.67}$$

Combinando a equação (3.2.61) com as equações (3.2.52) e (3.2.67), obtemos:

$$R_{i\to f} = \frac{2\pi}{\hbar} \int_{\text{momentos independentes}} \prod_k \frac{V\, d^3\vec{p}_k}{(2\pi\hbar)^3} |M_{fi}|^2 \delta\left(E_f^0 + \sum_k E_k - E_i^0 \right) \tag{3.2.68}$$

$M_{f\ i}$ representa um elemento de matriz da perturbação entre os estados inicial e final do sistema não perturbado. A energia transportada pelas partículas livres é igual à variação de energia do sistema (de acordo com a função delta) e a integração é sobre os momentos independentes. Isso significa que se o sistema decair em três partículas, haverá somente dois momentos independentes, pois o terceiro é determinado por meio da conservação do momento. Não houve necessidade de inserir a função delta na equação (3.2.68), sendo que essa função representaria a conservação do momento, pois estamos lidando com átomos bem mais massivos do que o fóton $\left(M_{\text{átomo}}\, c^2 >> \hbar\omega\right)$, ou seja, o recuo atômico nunca apareceu no cálculo. Em qualquer dos casos, o resultado abaixo:

$$R_{i\to f} = \frac{2\pi}{\hbar}\int \prod_k \frac{V\, d^3\vec{p}_k}{(2\pi\hbar)^3}\ x\ |M_{f\,i}|^2\ \delta\left(E_i^0 - E_f^0 - \sum E_k\right)\delta\left(\vec{p}_i - \vec{p}_f - \sum \vec{p}_k\right) \tag{3.2.69}$$

pode ser abreviado da seguinte forma:

$$R_{i\to f} = \frac{2\pi}{\hbar}\,|M_{f\,i}|^2\ \rho(E) \tag{3.2.70}$$

Onde $\rho(E)$ é a densidade de estados. A equação (3.2.70) representa um resultado fundamental, sendo denominada de **Regra de Ouro de Fermi**.

O volume da caixa desaparece. Para n partículas livres no estado final, surgem um V^n proveniente da densidade de estados e um $\frac{1}{\sqrt{V}}$ para cada partícula livre no elemento de matriz, proveniente de suas funções de onda:

$$\prod_k \frac{\exp\left(i\,\vec{p}_k\,.\,\vec{r}\,/\,\hbar\right)}{\sqrt{V}} \tag{3.2.71}$$

Os n fatores ocasionam o cancelamento do termo V^n do espaço de fases, referente à dependência em V do quadrado do elemento de matriz.

A densidade de estados da Regra de Ouro de Fermi (que representa a soma de todas as probabilidades de transição, por unidade de tempo, para um átomo efetuar uma transição do estado ϕ_k para outro estado ϕ_m, acompanhado pela emissão de um fóton) está relacionada com

o tratamento clássico da radiação atômica. O número de onda, veja a equação (3.2.12) e a equação (3.2.13), atinge seu máximo quando o átomo está em ressonância ($\omega = \omega_0$), tendo um comportamento semelhante ao de uma função delta. Isso implica no aumento da intensidade de absorbância, observe a equação (3.2.16). Graficamente a função lorentziana aproxima-se da função delta, sendo a última proporcional à densidade de estados. Portanto a absorbância segue o comportamento de uma função lorentziana.

3.2.2. Teoria de Judd-Ofelt

Pela regra de Laporte, segundo a Mecânica Quântica, as transições via dipolo-elétrico entre estados 4f, dentro da mesma configuração, não são permitidas(16). Os níveis de uma mesma configuração têm a mesma paridade para suas funções de onda, ocasionando a proibição dessas transições. Entretanto essas transições eram observadas experimentalmente. Em 1962, os cientistas Bryan R. Judd e G. S. Ofelt, trabalhando independentemente, construíram um modelo que explica satisfatoriamente os resultados experimentais. O modelo de Judd-Ofelt (JO)(2) considera que os estados 4f não são puros, mas que suas funções de onda são misturas entre eles e os demais estados do íon.

A degenerescência da configuração 4f dos íons TR é quebrada devido a três efeitos. A interação Coulombiana e o acoplamento spin-órbita (SO) são os dois primeiros efeitos e surgem no íon livre. A incorporação do íon num substrato sólido proporciona o aparecimento do terceiro efeito: interação com o campo ligante. Um esquema da ação dos três efeitos na quebra de degenerescência de um íon TR(37) é mostrado na Figura 3.2.3.

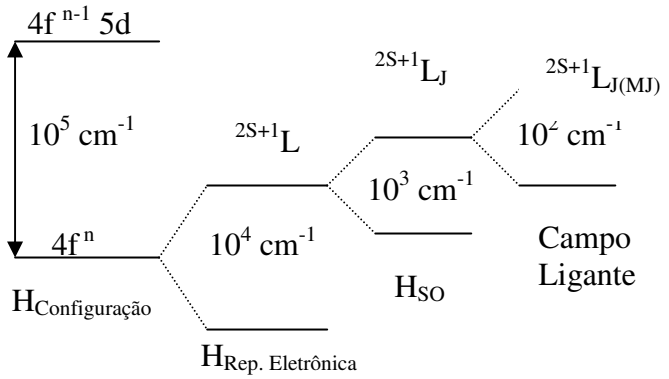


Figura 3.2.3. Esquema do desdobramento dos níveis energéticos de um íon TR de acordo com as interações coulombiana, spin-órbita e do campo ligante.

Os termos multipletos ^{2S+1}L possuem separações em torno de 10^4 cm^{-1} e surgem devido a repulsão eletrônica elétron-elétron (interação coulombiana). Com separações na faixa de 1000 cm^{-1}, a interação SO desdobra os termos L em estados J. Quando presente o campo ligante retira a degenerescência dos estados J, resultando em 2J + 1, quando J for inteiro, ou J + 1/2, quando J for semi-inteiro (níveis Stark). Esses níveis possuem separações da ordem de 100 cm^{-1}. O potencial do campo ligante (V_{CL}) dos íons TR pode ser tratado como uma perturbação, pois a interação desse campo é fraca devido ao efeito de blindagem dos elétrons das camadas mais externas. Logo, podemos expandir esse potencial numa série de harmônicos esféricos.

$$V_{CL} = \sum_{k,q,i} B_q^k \left(C_q^k\right)_i \tag{3.2.72}$$

Os coeficientes B_q^k são parâmetros responsáveis por descrever a força do campo ligante. Os coeficientes C_q^k são operadores tensoriais que agem sobre as funções de onda do $i^{ésimo}$ elétron. A somatória é realizada sobre todos os elétrons i do íon. Os elementos B_q^k são geralmente tratados como parâmetros ajustáveis, pois contêm integrais radiais de difícil cálculo. O índice k assume apenas valores menores ou iguais a seis na camada f. Usando a teoria de grupo e simetria é possível determinar os termos B_q^k que farão parte na equação (3.2.72) e a relação entre eles.

O mecanismo dipolo-elétrico é o que ocorre mais freqüentemente nas transições ópticas dos íons TR. As contribuições via mecanismos dipolo-magnético e quadrupolo-elétrico são extremamente pequenas, em torno de 10 a 100 vezes menor do que as de dipolo-elétrico. A probabilidade de transição radiativa (A) de um estado aJJ_z para um estado $bJ'J'_z$ é dada por:

$$A = \frac{64\pi^4 E^3}{3hc^3(2J+1)}[\, X_{DE} S_{DE}(aJ;\, bJ') + X_{DM} S_{DM}(aJ;\, bJ')\,] \tag{3.2.73}$$

Onde:

a) O fator de correção de Lorentz é $X_{DE} = \dfrac{n.(n^2+2)^2}{9}$.

b) $X_{DM} = n^3$.

c) A força de linha para transições através de dipolo-elétrico forçado é $S_{DE}(aJ;\, bJ') = e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \left|\left\langle aJ \middle\| U^{(\lambda)} \middle\| bJ' \right\rangle\right|^2$.

d) A força de linha para transições através de dipolo-magnético é $S_{DM}(aJ;\, bJ') = \left(\frac{e\hbar}{2mc}\right)^2 \left|\langle aJ \| L + 2S \| bJ' \rangle\right|^2$.

e) m é massa do elétron.

f) E é a energia de transição.

g) n é o índice de refração do filme (invariável para qualquer E).

h) J é o número quântico do estado fundamental.

i) J´ é o número quântico do estado excitado.

j) c é a velocidade da luz.

k) L + 2S surge do operador de dipolo-magnético $\mu = -\frac{e}{2mc}\sum_i (L_i + 2S_i)$.

As regras de seleção para as transições de dipolo-elétrico, segundo a teoria convencional (os estados 4f são puros), são $\Delta l = \pm 1$, $\Delta S = 0$ e $|\Delta L|, |\Delta J| \leq 2$. Transições do tipo $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ ($\Delta J = 3$) são observadas nos íons Nd^{3+}, contradizendo a teoria convencional. Judd-Ofelt incluíram essas configurações no modelo desenvolvido por eles.

Considerando que o potencial da equação (3.2.72) possua uma componente com paridade par e outra com paridade ímpar, as misturas das configurações 4f apareceriam devido os termos de paridade ímpar junto com o restante das configurações de paridades opostas presentes no íon. Isso permitiria a ocorrência de transições dipolo-elétrico, corroborando com as medidas experimentais.

Definiremos agora dois estados: $|\phi_a\rangle = \sum \eta(a;\, \gamma SLJJ_z)\left|f^n \gamma SLJJ_z\right\rangle$ e $|\phi_b\rangle = \sum \eta(b;\, \gamma' S' L' J' J'_z)\left|f^n \gamma' S' L' J' J'_z\right\rangle$ de configuração nl^N. Esses estados são misturados, pelo campo ligante, com outros estados de paridades opostas do tipo $|\phi_\beta\rangle = \eta(\beta;\, \lambda_1 S_1 L_1 J_1 J_{z1})\left|f^{n-1} \gamma S_1 L_1 J_1 J_{z1}\right\rangle$ de configuração $nl^{N-1}n'l'$, resultando em dois estados de paridades não definidas:

$$\langle A| = \langle \phi_a| - \sum_\beta (E_a - E_\beta)^{-1} \langle \phi_a | V_{CL} | \phi_\beta \rangle \langle \phi_\beta| \qquad (3.2.74)$$

$$\langle B| = \langle \phi_b| - \sum_\beta (E_b - E_\beta)^{-1} |\phi_\beta\rangle \langle \phi_\beta | V_{CL} | \phi_b \rangle \qquad (3.2.75)$$

Sendo E_a, E_b e E_β representam as energias dos estados $|\phi_a\rangle$, $|\phi_b\rangle$ e $|\phi_\beta\rangle$, respectivamente.

Podemos definir o operador do dipolo-elétrico $\vec{P}$ como:

$$\vec{P} = -e\sum_i \vec{r}_i (C_\rho^1)_i \tag{3.2.76}$$

Onde ρ é a polarização da luz e C_ρ^1 são operadores tensoriais, cujo potencial do campo ligante pode ser escrito por:

$$V_{CL}{}^{q}_{k} = (i)^k A_k^q\, C_q^k + (i)^k B_k^q\, C_{-q}^k \tag{3.2.77}$$

O elemento de matriz para o operador dipolo-elétrico, usando as funções de onda das equações (3.2.74) e (3.2.75), será:

$$\left\langle A\left|\vec{P}\right|B\right\rangle = -\sum_\beta \frac{\left\langle \phi_a\left|\vec{P}\right|\phi_\beta\right\rangle\left\langle \phi_\beta\left|V_{CL}\right|\phi_b\right\rangle}{E_b - E_\beta} - \sum_\beta \frac{\left\langle \phi_a\left|V_{CL}\right|\phi_\beta\right\rangle\left\langle \phi_\beta\left|\vec{P}\right|\phi_b\right\rangle}{E_a - E_\beta} \tag{3.2.78}$$

A somatória é realizada sobre todos os estados da perturbação.

Os elementos de matriz de equação acima, os níveis de energia E_β das configurações excitadas e os valores de B_k^q são difíceis de calcular. As integrais $\int R(4f)R(n\ell')r^k dr$ devem ser funções de onda contínuas em R. Logo a equação (3.2.78) não pode ser calculada. Algumas aproximações foram então propostas por Judd e Ofelt:

a) A permuta de $C_q^k\left|\phi_\beta\right\rangle\left\langle\phi_\beta\right|C_\rho^{(1)}$ pelo operador tensorial $U_{p+\rho}^{(\lambda)}$, sendo (λ) par.
b) As configurações excitadas de paridades opostas e a $4f^n$ são consideradas degeneradas com um valor médio de separação de energia. Isso significa que a diferença de energia interconfiguracional $4f^n - 4f^{n-1}\,5d$, isto é, $(E_a - E_\beta) = (E_b - E_\beta) = E_{med}$. Essa aproximação é denominada Método do Denominador de Energia Média.
c) Todos os níveis M_j do estado fundamental são igualmente populados.

Considerando essas aproximações, a equação (3.2.78) torna-se:

$$\left\langle A\left|\vec{P}\right|B\right\rangle = \sum_{\lambda,q} Y(\lambda, q, \rho)\left\langle l^N\gamma SLJJ_z\left\|U_{p+\rho}^{\lambda}\right\|l^N\gamma' S'L'J'_z\right\rangle \tag{3.2.79}$$

$$Y(\lambda, q, \rho) = -\frac{2}{E_{med}} \sum_{k} (-1)^{q+\rho} (2\lambda+1) \begin{pmatrix} 1 & \lambda & k \\ \rho & -(q+\rho) & q \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & 1 & \lambda \\ 1 & k & 1' \end{Bmatrix} n\langle l|C^1|l'\rangle\langle l'|C^k|l'\rangle B_q^k e\langle nl|r|nl'\rangle \tag{3.2.80}$$

Onde U_{p+q}^{λ} é o operador tensorial que ligas os estados J e J´, $\begin{pmatrix} 1 & \lambda & k \\ \rho & -(q+\rho) & q \end{pmatrix}$ e $\begin{Bmatrix} 1 & 1 & \lambda \\ 1 & k & 1' \end{Bmatrix}$ são os símbolos, respectivamente, 3-J e 6-J(38).

Conseqüentemente consegue-se uma expressão de fácil resolução, porque os parâmetros do campo ligante, as integrais radiais $\langle nl|r|nl'\rangle = \int R_{nl}(r) r R_{nl'}(r) dr$ e a energia média de separação estão completamente incluídas nos parâmetros fenomenológicos Y(λ, q, ρ).

Pela teoria de JO, as regras de seleção para os íons TR são obtidas a partir das condições de triangulação $|J - J'| \leq \lambda \leq |J + J'|$ da teoria convencional(39). O sucesso da teoria de JO é a obtenção de regras de seleção que coincidem com os resultados experimentais.

Regras de seleção para as transições dipolo-elétrico:

a) $\Delta l = \pm 1$; $\Delta S = 0$; $\Delta L \leq 2l$ e $\Delta J \leq 6$

Terras-raras com número par de elétrons:

a) $J = 0 \rightarrow J' = 0$ (proibida)
b) $J = 0 \rightarrow J'$ = ímpar (transição fraca)
c) $J = 0 \rightarrow J' = 2, 4, 6$ (a transição pode ser forte)
d) $J = 1 \rightarrow J' = 2$ (permitidas apenas com polarização circular da luz – cristais)

Regras de seleção para as transições dipolo-magnético:

a) $\Delta S = 0$; $\Delta L = 0$; $\Delta J = 0, \pm 1$ (são proibidas as transições $J = 0 \rightarrow J' = 0$)

Judd definiu a força do oscilador de dipolo elétrico (f_{DE}) como:

$$f_{DE} = \sum_{\lambda=par} T_\lambda \nu \left| \left\langle l^N aJ \middle\| U^\lambda \middle\| l^N bJ' \right\rangle \right|^2 \tag{3.2.81}$$

sendo,

$$T_\lambda = \frac{8\pi^2 m(2\lambda+1)}{3h(2J+1)} \chi_{DE} \sum_k (2k+1) B_k \Xi(k,\lambda)^2 \tag{3.2.82}$$

$$\Xi(k,\lambda) = \frac{2}{E_{med}} \sum_{n'\ell} (2\ell+1).(2\ell'+1).(-1)^{\ell+\ell'} \begin{Bmatrix} 1 & \lambda & \ell \\ \ell & \ell' & \ell \end{Bmatrix} \begin{pmatrix} \ell & 1 & \ell' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell' & k & \ell \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \langle n\ell | r | n'\ell' \rangle \langle n\ell | r^k | n'\ell' \rangle \tag{3.2.83}$$

A equação (3.2.83) é dada em termos dos símbolos 3-j e 6-j. O fator de correção de Lorentz para um meio dielétrico na aproximação Tight Binding é dado por $\chi_{DE} = \frac{(n^2+2)^2}{9n}$. ν é a freqüência, m é a massa do elétron, c é a velocidade da luz, h é a constante de Planck e J é o número quântico do nível fundamental.

Substituindo a equação (3.2.82) na equação (3.2.81) e considerando que $\nu = c\kappa$, onde κ é o número de onda, temos:

$$f_{DE} = \frac{8\pi^2 mc\kappa}{3h(2J+1)} \chi_{DE} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \left\langle aJ \middle\| U^{(\lambda)} \middle\| bJ' \right\rangle \tag{3.2.84}$$

Sendo que os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt são $\Omega_\lambda = (2J+1)\sum_k (2k+1) B_k \Xi(k,\lambda)^2$ e $U^{(\lambda)}$ são os operadores tensoriais unitários, calculados pela aproximação do acoplamento intermediário. Os denominadores de energia, os termos ímpares devido à simetria do campo ligante e as integrais radiais estão contidos nos parâmetros fenomenológicos Ω_λ. Os valores de $U^{(\lambda)}$ não variam significativamente de matriz para matriz e são tabelados(40).

A força de linha para as transições por dipolo-elétrico (equação (3.2.73) – item c) torna-se:

$$S_{DE}(aJ, bJ') = e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \left| \left\langle aJ \middle\| U^\lambda \middle\| bJ' \right\rangle \right|^2 \tag{3.2.85}$$

Relacionando a força de linha S com a absorção integrada $\int k(\lambda)d\lambda$ de uma transição via dipolo-elétrico, obtemos:

$$\frac{mc}{\pi e^2 N}\int k(\lambda)d\lambda = \frac{8\pi^2 m\,(n^2+2)^2\upsilon}{3nhe^2 9(2J+1)}\left[e^2\sum_{\lambda=2,\,4,\,6}\Omega_\lambda\left|\left\langle aJ\left\|U^1\right\|bJ'\right\rangle\right|^2 + n^3\left(\frac{e\hbar}{2mc}\right)\left|\left\langle aJ\left\|L+2S\right\|bJ'\right\rangle\right|^2\right] \tag{3.2.86}$$

onde e é a carga do elétron, N é o número de íons por cm^3, o termo na integral $k(\lambda)$ é o coeficiente de absorção para um comprimento de onda λ (a área sob a banda de transição) e n é o índice de refração do meio. A intensidade de linha para mecanismos de dipolo-elétrico está representada pelo primeiro termo dentro dos colchetes. A intensidade de linha para o mecanismo de dipolo-magnético está representada pelo segundo termo dentro dos colchetes. Os parâmetros de JO são os termos Ω_λ, sendo esses determinados experimentalmente por meio das forças de oscilador, a partir do espectro de absorção. A diagonalização da matriz da equação (3.2.85) gera os valores de Ω_λ.

A probabilidade de transição entre os estados $\left|(S, L)J\right\rangle \rightarrow \left|(S, L')J'\right\rangle$ obtida pela teoria de JO é igual da equação (3.2.73).

As transições f-f por dipolo-magnético são permitidas nos íons TR. Para os íons de neodímio as transições por dipolo-magnético são fracas, apenas a transição $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ foi observada nas matrizes estudadas. A equação idealizada por Carnall(40) permitiu o cálculo dessa contribuição:

$$F_{DM} = F'n \tag{3.2.87}$$

n é o índice de refração do meio e F´é a força do oscilador por dipolo-magnético, determinada para íons TR em solução aquosa.

O tempo de vida radiativo pode ser calculado a partir das probabilidades de transição de certo nível:

$$\tau_0 = \frac{1}{\sum_{S,\,L,\,J} A(aJ;\,bJ')} \tag{3.2.88}$$

O termo no denominador representa a soma das probabilidades de transição para todos os níveis abaixo do nível emissor.

A razão de ramificação (*branching ratio*) mede as intensidades eletrônicas que ocorrem no mesmo nível. Essa razão depende das probabilidades de transição, sendo que estas dependem do índice de refração e dos valores dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt. Podemos definir a razão de ramificação por:

$$\beta(bJ'; \overline{aJ}) = \frac{A(bJ'; \overline{aJ})}{\sum_{J} A(bJ'; aJ)} \tag{3.2.89}$$

$A(bJ'; \overline{aJ})$ é a probabilidade de transição do nível $bJ' \rightarrow aJ$ e $\sum_{J} A(bJ'; aJ)$ é a probabilidade de transição total.

A eficiência quântica calculada de uma dada transição ($\eta_{calc.}$) é a relação entre o tempo de vida experimental (τ), onde são considerados processos radiativos e não radiativos, e o tempo de vida calculado (τ_0), como mostra a equação (3.2.90).

$$\eta_{calc.} = \frac{\tau}{\tau_0} \tag{3.2.90}$$

Por fim temos a seção de choque eficaz de emissão. Ela é proporcional à intensidade do pico de fluorescência e ao comprimento de onda e, inversamente proporcional à largura de linha efetiva.

$$\sigma\,(J, J') = \frac{\lambda_p^4}{8\pi c n^2 \Delta\lambda_{ef}} A[(bJ'; aJ)] \tag{3.2.91}$$

Sendo λ_p é o comprimento de onda do pico de emissão e $\Delta\lambda_{ef}$ a razão entre a área do pico e sua intensidade.

Os estudos, quantitativo e qualitativo, dos espectros dos íons TR em fases sólida, líquida e gasosa têm sido analisados pela teoria de JO. No entanto, o significado físico dos parâmetros de JO ainda gera controvérsias. Apesar da maioria dos autores considerarem que as variações nos valores dos parâmetros de JO estão relacionadas à mudanças no ambiente químico em torno do íon TR, alguns autores discordam. Certos autores consideram que os parâmetros de JO relatam a interação entre o campo ligante e os níveis eletrônicos. Outros autores dizem que esses parâmetros são próprios de um determinado sistema, ou seja, não podem ser comparados e nem ter o mesmo significado físico(41).

Reisfeld e Jorgensen(42) afirmam que Ω_2 representa tanto a covalência de ligação entre o íon Ln^{3+} e a rede como a simetria local. Quanto maior o valor de Ω_2, maior será a covalência da ligação e menor a simetria em torno do íon.

A teoria de JO possui limitações. Uma dessas limitações é decorrente do Método do Denominador de Energia Média. Espectros de absorção com transições acima de 40.000-50.000 cm^{-1} possuem, freqüentemente, resultados sem significado físico com parâmetros

negativos. Outra limitação surge devido à simplificação dos cálculos, isto é, não são considerados os processos de transferência de energia ou mecanismos de excitação ou, ainda, decaimento via modos vibracionais. Entretanto, os resultados obtidos por este modelo semi-empírico fornecem indicativos das possíveis aplicações em dispositivos opto-eletrônicos tais como: guias de onda, amplificadores ópticos, lasers, etc.

Capítulo

4

Propriedades Ópticas do Poliestireno Sulfonado dopado com Íons de Neodímio

Materiais e Métodos

4. Materiais e Métodos

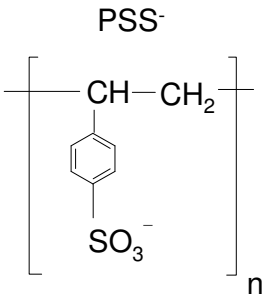
Nesse capítulo serão apresentados os procedimentos experimentais empregados na rota de síntese química dos filmes *casting* de H-PSS dopados com íons de neodímio, além da descrição das técnicas experimentais utilizadas na determinação das propriedades ópticas desses filmes. Para a análise das propriedades ópticas dos filmes foram realizadas medidas de absorção óptica na região do UV-Vis-NIR, absorção no infravermelho e Raman, fotoluminescência na região UV-Vis, fotoluminescência em função da temperatura, excitação seletiva e fotoluminescência no infravermelho.

4.1. Conversão do Na-PSS para H-PSS

4.1.1. Preparo da coluna de troca iônica

A utilização do poliestireno sulfonado na forma ácida (H-PSS), ao invés do poliestireno sulfonado na forma sódica (Na-PSS), tem como objetivo evitar a formação do sal nitrato de sódio, conhecido por salitre do Chile(43). Esse sal de cor branca é muito hidroscópico, o que acabaria por prejudicar o estudo das propriedades ópticas de nossos filmes, diminuindo, por exemplo, a transmitância dos mesmos. Por isso optamos por trabalhar com filmes a base de H-PSS(14). A Equação 4.1.1 mostra a reação química entre o monômero poliestireno sulfonado na forma sódica Na-PSS com o nitrato de neodímio $Nd(NO_3)_3$. Os produtos formados são o poliestireno sulfonado dopado com neodímio Nd-PSS e o nitrato de sódio $NaNO_3$.

$$3\ Na^{+}(PSS)^{-} + Nd^{3+}(NO_3^{-})_3 \rightarrow Nd^{3+}(PSS)_3^{-} + 3\ Na^{+}(NO_3)^{-}$$



Equação 4.1.1. Reação química entre o monômero poliestireno sulfonado na forma sódica com o nitrato de neodímio.

A conversão catiônica do Na-PSS para a forma ácida H-PSS foi realizada por meio da resina de troca iônica Amberlite de “grau analítico” IR-120, adquirida da companhia Synth,

usando uma massa de 70 g. Essa resina é fortemente ácida, devido a grande quantidade de grupos ionizáveis presentes em sua estrutura. A sua capacidade de troca iônica é de 1,90 meq/g ou 190 meq/100 cm^3 (o último valor refere-se a 100 mL da suspensão da resina), onde meq significa miliequivalente-grama.

A preparação da coluna de troca iônica foi efetuada nas seguintes etapas:

a) A resina de troca iônica foi lavada várias vezes com água deionizada num béquer. Logo após, verteu-se a mesma, porção por porção, numa coluna de vidro contendo água deionizada.
b) Passou-se lentamente 500 mL de uma solução de HCl - ácido clorídrico (5 mol/L), com velocidade aproximadamente de 1 mL por minuto.
c) Por último, lavou-se a coluna com água deionizada até atingir o pH neutro.

4.1.2. Armazenamento e determinação da concentração do H-PSS

Uma solução aquosa de Na-PSS de concentração 0,53 mol/L foi percolada numa coluna de 250 mL. A captação do H-PSS iniciou quando o pH da solução atingiu o valor um e foi mantida até que seu valor aumentasse para três. A Figura 4.1.1 apresenta a montagem usada na captação do H-PSS. À medida que o nível do líquido se aproximava da superfície da resina de troca iônica acrescentávamos água deionizada. O Na-PSS usado possuía massa molecular ponderada em torno de 70.000 g/mol, fabricado pela companhia Aldrich.

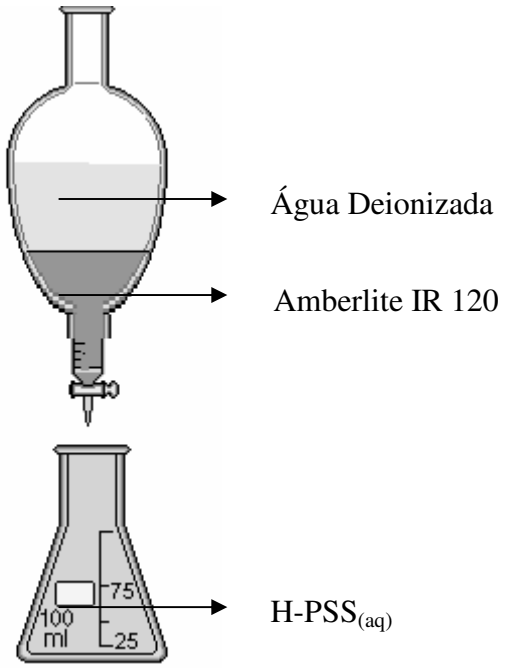


Figura 4.1.1. Montagem para captação do H-PSS num béquer. Acima temos uma coluna de 250 mL contendo uma solução aquosa de H-PSS. A captação foi realizada quando o pH da solução variou de um até três.

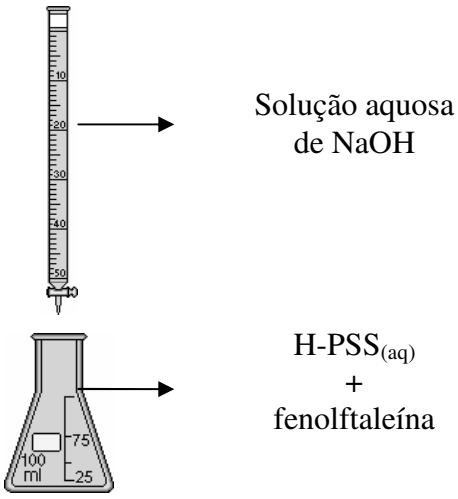
O Esquema 4.1.1 apresenta a reação química da conversão do Na-PSS para o H-PSS usando a resina de troca iônica Amberlite IR-120. O cátion Na^+ do Na-PSS é substituído pelo cátion H^+, resultando no H-PSS. Essa reação é conhecida por protonação.

$$\mathrm{Na-PSS}_{(aq)} \xrightarrow[\text{Amberlite IR}-120]{} \mathrm{H-PSS}_{(aq)}$$

Esquema 4.1.1. Reação química de conversão do Na-PSS para H-PSS.

O cálculo da concentração do H-PSS foi feito pelo processo de titulação volumétrica, como podemos ver no Esquema 4.1.2 (a). Esse método consiste numa reação de neutralização ácido-base. Uma solução aquosa de hidróxido de sódio NaOH 0,1 mol/L foi utilizada como titulante. O NaOH foi previamente padronizado com biftalato de potássio. Essa solução foi colocada numa bureta graduada com rosca, sendo esta regulada para gotejar lentamente sobre um balão volumétrico. Esse balão continha um pouco de água deionizada, H-PSS e fenolftaleína em solução alcoólica, sendo que a última foi usada como indicador. O gotejamento foi mantido até a neutralização da solução ácida do balão volumétrico. O Esquema 4.1.2 (b) mostra a reação de neutralização ácido-base. A base NaOH reage com o ácido H-PSS, produzindo o sal Na-PSS mais água.

(a)



(b) $NaOH + H\text{-}PSS_{(aq)} \rightarrow Na\text{-}PSS_{(aq)} + H_2O$

Esquema 4.1.2. (a) Titulação do H-PSS coletado através de uma reação de neutralização ácido-base. (b) Reação química de neutralização ácido-base. O hidróxido de sódio reage com o poliestireno sulfonado na forma ácida, tendo como produtos o sal Na-PSS e a água.

4.2. Preparo da solução estoque de nitrato de neodímio

Uma solução estoque de nitrato de neodímio foi preparada com o objetivo de facilitar a síntese dos filmes de PSS^- dopados com íons Nd^{3+}. O nitrato de neodímio utilizado possuía marca e massa molecular desconhecidas, cedida pelo grupo de polímeros do Instituto de Física de São Carlos da USP (IFSC-USP). Para determinar a concentração de Nd^{3+} foram feitos alguns procedimentos:

a) Preparou-se uma solução estoque de 10 mL com concentração suposta de 2 mol/L. A fórmula considerada foi o nitrato de neodímio hexa-hidratado $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$.
b) Numa cubeta de quartzo (com 1 cm de espessura) colocou-se 3 mL de nitrato de neodímio com concentração suposta de 0,05 mol/L.
c) Mediu-se a absorbância (utilizou-se um espectrofôtometro UV-2501PC da Shimadzu, localizado no Instituto de Química da UFU) em 795 nm, obtendo o valor de absorbância (Abs) igual a 0,7042.
d) Calculou-se a concentração de Nd^{3+} usando a Equação 4.2.1 da referência(14), descrita abaixo, obtendo o valor de 0,0709 mol/L.

e) Por meio de uma regra de três simples determinou-se a concentração da solução estoque de nitrato de neodímio, resultando em: $[Nd^{3+}] = 2,836$ mol/L.

$$Abs = 9,71584 \times [Nd^{3+}] + 0,01542$$

Equação 4.2.1. Equação utilizada no cálculo da concentração dos íons Nd^{3+}.

A equação acima representa um ajuste linear para a curva de calibração do cloreto de neodímio em ácido clorídrico 1 mol/L, tomando-se como máximo de absorção em 795 nm. A solução foi obtida devido à troca ocorrida entre os íons Nd^{3+} e H^{+} nos filmes de Nd-PSS, como mostra o Esquema 4.2.1. A Equação 4.2.1 pode ser utilizada em nosso trabalho, pois a relação entre absorbâncias de diferentes comprimentos de onda dos filmes feitos com os dopantes $NdCl_3$ e $Nd(NO_3)_3$ não variaram muito para as concentrações de neodímio utilizadas na referência (14).

$$Nd\text{-}PSS_{(aq)} + HCl_{(aq)} \rightarrow NdCl_{3(aq)} + H\text{-}PSS_{(aq)}$$

Esquema 4.2.1. Reação química de um filme de Nd-PSS dissolvido em ácido clorídrico, produzindo cloreto de neodímio $NdCl_3$ e o ácido H-PSS.

4.3. Síntese dos filmes de H-PSS dopados com íons de neodímio

A síntese dos filmes de H-PSS dopado com íons Nd^{3+} foi realizada utilizando um recipiente de fundo plano (Figura 4.3.1), no qual adicionou uma parte de uma solução aquosa de nitrato de neodímio para seis partes de uma solução de $H\text{-}PSS_{(aq)}$ (0,15 mol/L), em volume.

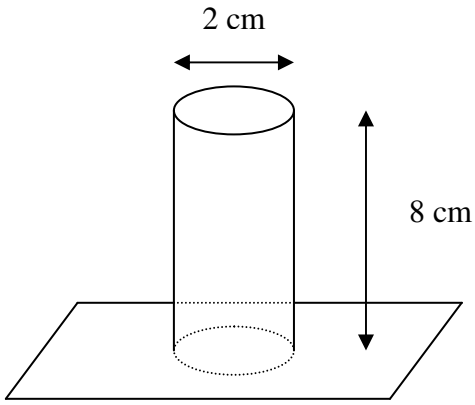


Figura 4.3.1. Esquema do suporte utilizado no preparo dos filmes, com suas respectivas dimensões.

A mistura foi mantida no ultra-som por dois minutos a temperatura e atmosfera ambiente. Após essa etapa, manteve-se a mistura reacional em repouso por um intervalo de tempo mínimo de 12 horas e aproximadamente 5° C. Por último, descartou-se o sobrenadante e secou-se o gel (fase sólida) em dessecador a pressão reduzida por alguns dias.

Na síntese de todos os filmes desse trabalho, utilizamos o procedimento descrito acima, variando-se as concentrações de nitrato de neodímio e mantendo fixa a concentração de H-PSS em 0,15 mol/L na proporção volumétrica de 1:6, respectivamente. A Tabela 4.3.1 apresenta a nomenclatura usada, as concentrações de nitrato de neodímio e as concentrações estimadas para os íons de neodímio para todas amostras, segundo a Equação 4.2.1. Não foi possível calcular a concentração dos íons Nd^{3+} para o filme de 2,5 mol/L, porque a amostra se despedaçou ao ser retirada do suporte de vidro. Uma visão geral da rota de síntese química dos filmes de Nd-PSS é apresentada no Esquema 4.3.1. O esquema (a) dessa figura mostra a conversão do Na-PSS em H-PSS, conforme já foi explicado, e o esquema (b) apresenta a reação química entre o monômero do polímero H-PSS e o sal nitrato de neodímio, resultando na formação do filme Nd-PSS e no ácido nítrico.

Amostra	**[$Nd(NO_3)_{3(aq)}$] (mol/L)**	**[Nd^{3+}] (mol/L)**	**[Nd^{3+}] (íons/cm^3)**
Nd025	0,25	$7,818 \times 10^{-2}$	$4,706 \times 10^{19}$
Nd03	0,3	$9,372 \times 10^{-2}$	$5,642 \times 10^{19}$
Nd05	0,5	$1,445 \times 10^{-1}$	$8,699 \times 10^{19}$
Nd07	0,7	$1,384 \times 10^{-1}$	$8,332 \times 10^{19}$
Nd09	0,9	$1,271 \times 10^{-1}$	$7,651 \times 10^{19}$
Nd11	1,1	$1,837 \times 10^{-1}$	$1,106 \times 10^{20}$
Nd13	1,3	$1,384 \times 10^{-1}$	$8,332 \times 10^{19}$
Nd15	1,5	$1,024 \times 10^{-1}$	$6,164 \times 10^{19}$
Nd20	2,0	$1,240 \times 10^{-1}$	$7,465 \times 10^{19}$
Nd25	2,5	----------	----------

Tabela 4.3.1. Nomenclatura usada, as concentrações de nitrato de neodímio e as concentrações estimadas para os íons de neodímio para todas as amostras.

(a) $$\mathrm{Na-PSS_{(aq)}} \xrightarrow[\text{Amberlite IR-120}]{} \mathrm{H-PSS_{(aq)}}$$

(b) $$3\ \text{H-PSS} + 1\ Nd(NO_3)_3 \rightarrow 1\ Nd(PSS)_3 + 3\ HNO_3$$

Esquema 4.3.1. Esquema da rota de síntese química do Nd-PSS. (a) Conversão do Na-PSS em H-PSS. (b) Reação química entre o monômero H-PSS e o $Nd(NO_3)_3$.

A Figura 4.3.2 apresenta um provável modelo para o filme de Nd-PSS, onde o neodímio está coordenando com três monômeros de poliestireno sulfonado.

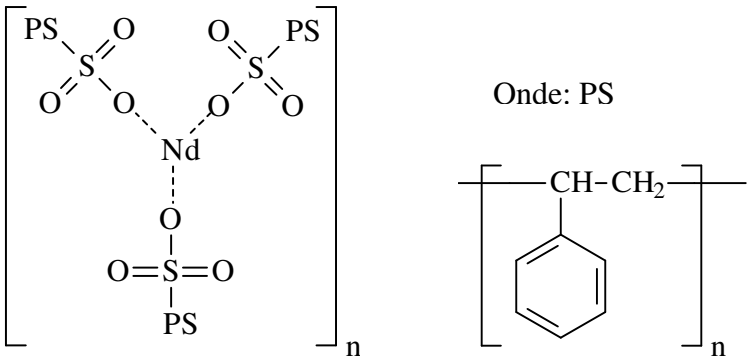


Figura 4.3.2. Modelo provável para o poliestireno sulfonado dopado com íons de neodímio.

De forma mais realística, o cátion Nd^{3+} pode estar ligado, na matriz polimérica, a um, dois ou três ânions $PS\text{-}SO_3^-$. Discutiremos isso melhor na parte de Resultados e Discussões, item 5.2 (Figura 5.2.2). Os filmes preparados com essa técnica são auto-sustentáveis, ou seja, não há necessidade de substratos para suporte, não sofrendo interferências do material constituinte desses últimos. Os filmes são visualmente homogêneos, transparentes e apresentam coloração avermelhada. A homogeneidade e a transparência favorecem o estudo de suas propriedades ópticas. A cor avermelhada é a mesma do H-PSS, embora um filme de H-PSS puro não seja tão transparente quanto o filme dopado com íons Nd^{3+}. Essa coloração avermelhada mascara a cor rosa dos íons de neodímio. A Figura 4.3.3 apresenta três fotos ilustrativas do filme Nd07. A Tabela 4.3.2 mostra as medidas das espessuras de todos os filmes utilizados nesse trabalho. Esses filmes foram preparados pela adição de 2,5 mL de uma solução aquosa de $Nd(NO_3)_3$ com 15,0 mL de uma solução de $H\text{-}PSS_{(aq)}$ (0,15 mol/L). As concentrações molares utilizados para o nitrato de neodímio, no volume de 2,5 mL da solução aquosa desse dopante, foram vistas na Tabela 4.3.1.

Figura 4.3.3. Fotos ilustrativas do filme de poliestireno sulfonado dopado com íons Nd^{3+}.

Filme	H-PSS	Nd025	Nd03	Nd05	Nd07	Nd09	Nd11	Nd13	Nd15	Nd20
Espessura (μm)	374	603	673	823	720	747	887	630	550	665

Tabela 4.3.2. Medidas das espessuras de todos os filmes usados nessa pesquisa.

4.4. Medidas ópticas

Descreveremos, nessa parte, as técnicas experimentais utilizadas na caracterização das propriedades ópticas dos filmes de poliestireno sulfonado dopados com íons de neodímio.

4.4.1. Absorção óptica

Estas medidas permitem: visualizar a forma de linha da absorbância, obter informações sobre a estrutura dos níveis dos íons Nd^{3+} e das bandas do PSS e, ainda, complementar as medidas de fotoluminescência. Utilizamos dois modelos de espectrofotômetros para efetuar medidas de absorção na região do UV-Vis-NIR. Um deles é o UV-2501PC da Shimadzu, localizado no Instituto de Química da UFU, e o outro é o espectrômetro USB2000 da Ocean Optics Inc., localizado no Instituto de Física da UFU. A Figura 4.4.1 apresenta o esquema de um espectrofotômetro usado em medidas de absorção óptica.

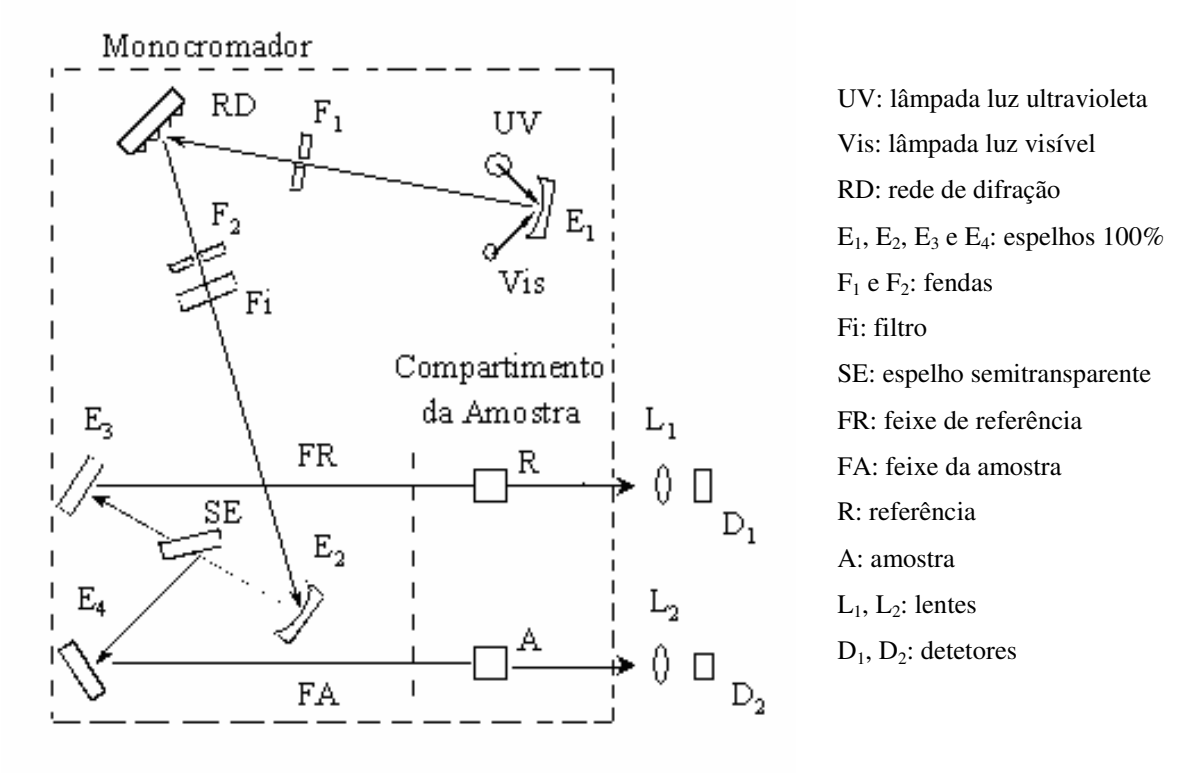


Figura 4.4.1. Esquema de um espectrofotômetro utilizado para obtenção de medidas de absorção óptica.

4.4.2. Fotoluminescência

Para realizar as medidas de fotoluminescência no UV-Vis-NIR utilizamos o fluorímetro F-4500 da Hitachi, localizado no Instituto de Química da UFU, e o espectrômetro USB2000, localizado no Instituto de Física da UFU. A maior parte de nossas medidas de fotoluminescência foram realizadas a temperatura ambiente. Para a fotoluminescência à temperatura de 10 K, feita com o espectrômetro USB2000, as amostras foram acondicionadas num criostato de circuito de Hélio fechado em vácuo de 10 mbar. Essas medidas foram realizadas no Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores (LNMIS) da UFU. A Figura 4.4.2 apresenta um esquema do sistema de medida de fotoluminescência no infravermelho. Os filmes foram excitados na linha 514,5 nm de um laser de Ar^+. O sinal da fotoluminescência foi selecionado por monocromador de 0,5 m da Jarrell-Ash e detectado por um fotodiodo InGaAs PIN.

C: Caminho óptico
E: Espelho 100%
SR: Sinal de referência
P: Prisma isósceles
F: Filtro passa alta
PA: Porta amostra de cobre
CT: Controlador de temperatura
I: Filtro de intensidade neutra
L_1, L_2 e L_3: Lentes convergentes
V: Bomba de vácuo
CR: Criostato de circuito de hélio fechado
A: Amostra

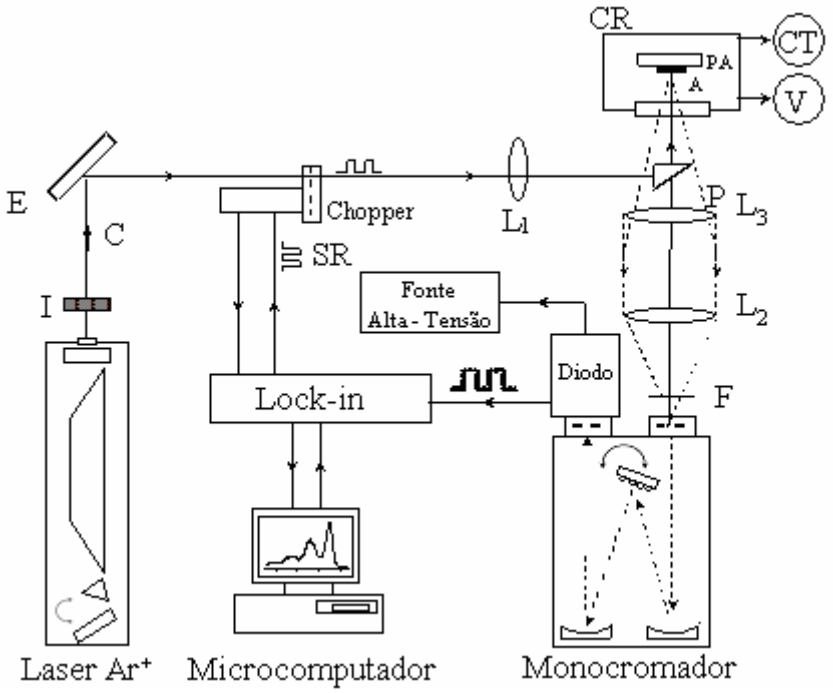


Figura 4.4.2. Montagem esquemática do sistema de medida de fotoluminescência no infravermelho.

4.4.3. Excitação seletiva

As medidas de excitação seletiva foram feitas usando o fluorímetro F-4500 da Hitachi, pertencente ao Instituto de Química da UFU. O comprimento de onda de detecção (λ_D) foi variado da seguinte forma: 400, 425, 450, 475, 500, 525, 550, 575, 600, 625 e 650 nm. Os intervalos de excitação iniciaram em 200 nm e terminavam em λ_D – 25 nm.

4.4.4. Medidas de FTIR e Raman

As medidas de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas na IFSC-USP, usando o espectrômetro NEXUS 470 FTIR. As medidas de Raman foram feitas no Departamento de Física da UFMG, usando-se um Triplo Monocromador DILOR XY com um microscópio Olympus BH-2 acoplado. O laser de excitação empregado

foi de Ar-Kr. A linha de excitação foi de 514,5 nm com potência de 170 μW. A abertura da fenda foi de 180 μm, utilizando uma objetiva 50 XLD e com filtros neutros. Foram feitas 5 acumulações de 10 segundos cada. Apenas para as medidas dos filmes H-PSS e Nd07, no intervalo de 920 até 1300 cm^{-1}, empregou-se a linha de excitação de 647,1 nm, com 2 acumulações de 20 segundos cada.

Capítulo

5

Propriedades Ópticas do Poliestireno Sulfonado dopado com Íons de Neodímio

Resultados e Discussões

5. Resultados e Discussões

5.1. Espectros de absorção na região do UV-Vis-NIR nos filmes de Nd-PSS

O estudo dos espectros de absorção na região do UV-Vis-NIR tem como objetivo verificar as possíveis transições eletrônicas dos íons de neodímio dispersos na matriz de poliestireno sulfonado, bem como as transições eletrônicas do poliestireno na forma de filme.

A Figura 5.1.1 (a) apresenta os espectros de absorbância normalizados e deslocados do poliestireno sulfonado em solução aquosa e em estado sólido (filme casting). Essa figura nos permite comparar os intervalos de comprimento de onda em que ocorrem à absorção, tanto para a solução quanto para o filme, por meio da forma de linhas desses espectros. O espectro para a solução de H-PSS apresenta uma absorção abaixo de 300 nm, com uma banda centrada em 261 nm. Essa transição eletrônica é característica do anel benzênico, presente na unidade monomérica do PSS, como mostra a Equação 4.1.1. Especificamente, trata-se de uma transição entre os orbitais HOMO (highest occupied molecular orbital) e o LUMO (lowest unoccupied molecular orbital), ou ainda π-π^*, respectivamente. O filme de H-PSS absorve abaixo de 300 nm, aproximadamente. Esse alargamento do espectro é observado comumente em estado sólido para o PSS devido à interação intra e entre-cadeias poliméricas. Nessa interação são formados novos estados eletrônicos devido à agregação, principalmente, entre os anéis aromáticos. Originando, desse modo, estados eletrônicos do tipo excímeros(30). Além disso, o aumento da intensidade da absorbância está relacionado com a heterogeneidade do filme e, portanto, com o espalhamento de luz. A Figura 5.1.1 (b) apresenta uma foto ilustrativa em que a luz de um laser He-Ne (comprimento de onda 632,8 nm, potência 670 mW, marca Phywe, pertencente ao Instituto de Física da UFU) transmitida através de uma amostra de H-PSS. Esta foto mostra claramente o espalhamento de luz no anteparo, comprovando à não homogeneidade da amostra.

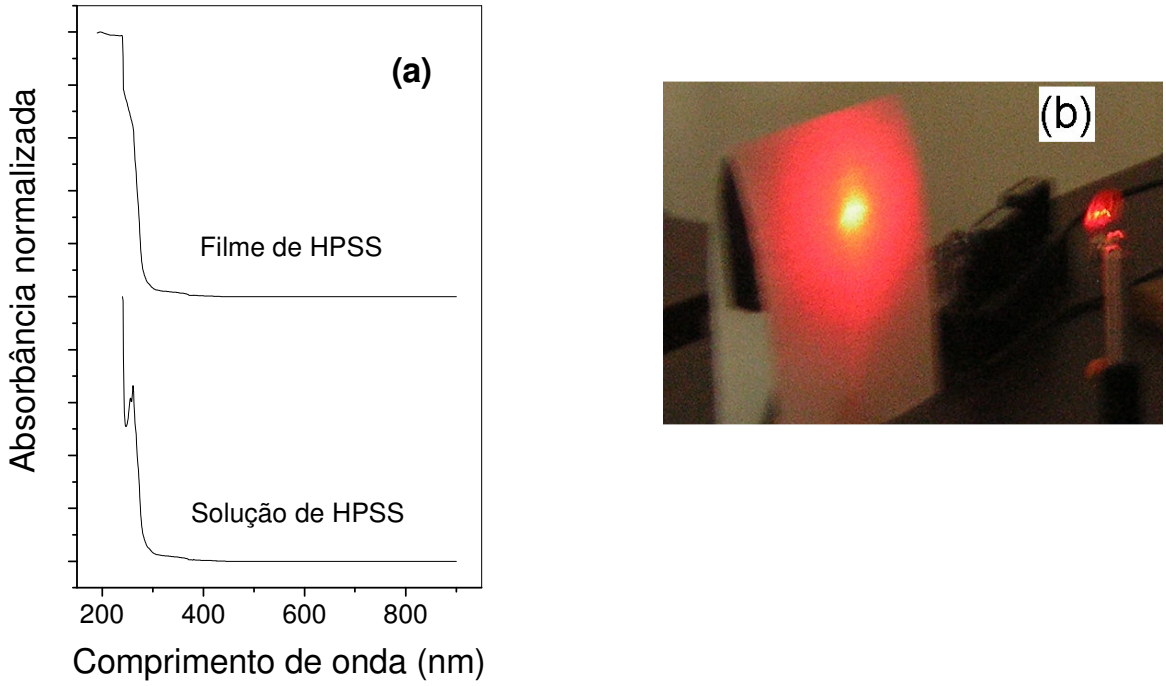


Figura 5.1.1. (a) Espectro de absorbância normalizada da solução (0,003 mol/L) e de um filme de H-PSS (espessura 374 µm). (b) Foto ilustrativa da transmissão da luz de um laser He-Ne através de uma amostra de H-PSS.

Com o objetivo de verificarmos as mudanças na forma de linha de absorção e a posição espectral das transições internas do neodímio, em função da composição química do sal utilizado, apresentamos na Figura 5.1.2 os espectros normalizados (a unidade em 795 nm) de absorbância das soluções de H-PSS, $NdCl_3$ e $Nd(NO_3)_3$, cujas concentrações molares são respectivamente iguais a 0,003 mol/L, 0,02 mol/L e 0,02 mol/L. Os espectros de absorção foram feitos utilizando uma cubeta de quartzo. Na região acima de 300 nm, o H-PSS em solução é transparente em relação às transições Nd^{3+}, ou seja, a absorção do poliestireno sulfonado não sobrepõe à absorção do neodímio. As soluções de $Nd(NO_3)_3$ e $NdCl_3$ apresentam as mesmas transições eletrônicas e com as mesmas posições espectrais. A Tabela 5.1.1 apresenta a razão entre as intensidades (I) de absorbância das soluções de nitrato de neodímio 0,02 mol/L e cloreto de neodímio 0,02 mol/L. Como podemos ver nessa tabela, a solução de nitrato de neodímio tem intensidade relativa I_1 / I_3 praticamente igual a da solução de cloreto de neodímio. Este dado permitiu utilizar a equação 4.2.1 do item 4.2 para determinar a concentração do nitrato de neodímio na solução precursora. Já a intensidade relativa I_1 / I_2 é um pouco mais pronunciada na solução de cloreto de neodímio, ou seja, apresenta um aumento de 14%, embora à análise da forma de linha dos dois sais nos permite certificar que a mais definida é a do nitrato de neodímio. Isso ocorre provavelmente pela

menor interação entre os cátions e ânions da solução de $Nd(NO_3)_3$, quando comparado a solução de $NdCl_3$, conseqüentemente ocorre um maior espaçamento entre seus íons, como podemos ver na Figura 5.1.3. A ligação iônica do $NdCl_3$ é mais forte que a do $Nd(NO_3)_3$, criando condições para que o ambiente químico (em volta do íon Nd^{+3}) do primeiro tenha maior influência. Portanto, o nitrato de neodímio apresenta transições eletrônicas mais definidas que o cloreto de neodímio, tornando-o um dopante mais interessante do ponto de vista de estrutura eletrônica. Um fato importante e que confirma nossas considerações anteriores é que a banda 2 (aproximadamente em 580 nm) apresenta uma transição hipersensiva $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2}$. Essa banda, apesar da forte blindagem das camadas externas, torna-se sensível a mudanças no ambiente químico ao redor do íon Nd^{3+}, variando de matriz para matriz(2). A diferença observada para as intensidades relativas I_1 / I_2 da Tabela 5.1.1 (que é 14% maior para a solução $NdCl_3$), comprova que o ambiente químico, em torno dos cátions de neodímio, interfere mais na matriz $NdCl_3$ do que na matriz $Nd(NO_3)_3$. Outra característica observada na Figura 5.1.2 é a intensa absorção da solução $Nd(NO_3)_3$ em 300 nm. Essa absorção é atribuída à ligação N-O presente no sal nitrato de neodímio, conforme podemos observar na Figura 5.1.3 (a).

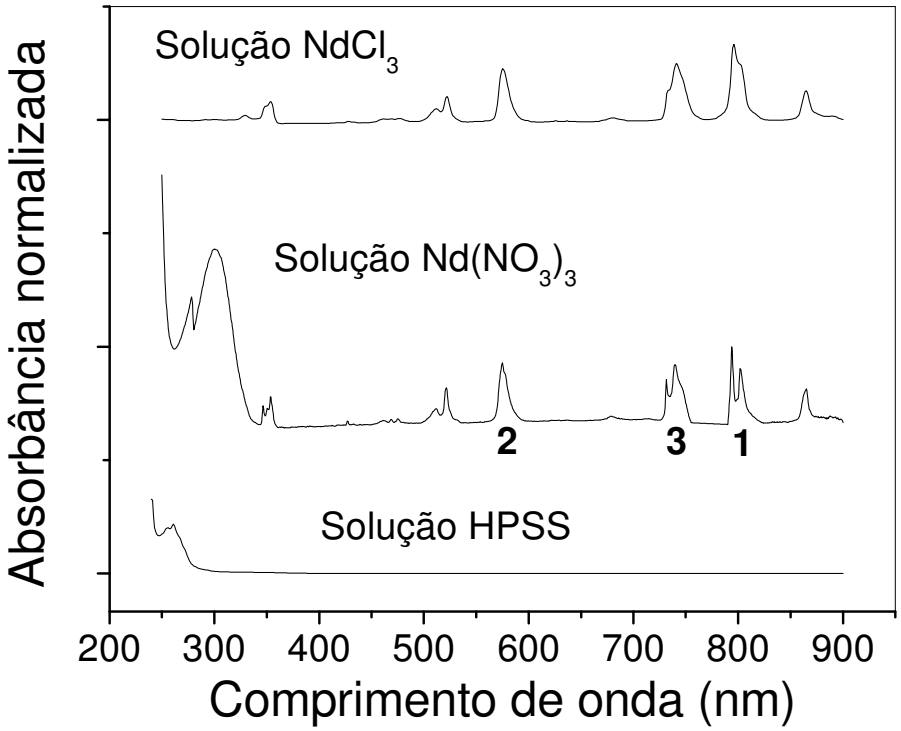


Figura 5.1.2. Espectro da absorbância normalizada das soluções de H-PSS (0,003 mol/L), $NdCl_3$ (0,02 mol/l) e $Nd(NO_3)_3$ (0,02 mol/l). Notações: 1 → banda centrada em 795 nm; 2 → banda centrada em 580 nm; 3 → banda centrada em 740 nm. Essas notações continuarão a serem utilizadas em outros espectros de absorbância.

Razão entre as intensidades (I) de absorbância		
****	Solução $Nd(NO_3)_3$	Solução $NdCl_3$
I_1 / I_2	1,28	1,46
I_1 / I_3	1,32	1,33

Tabela 5.1.1. Razão entre as intensidades (I) de absorbância das soluções de nitrato de neodímio e cloreto de neodímio de concentrações iguais a 0,02 mol/L.

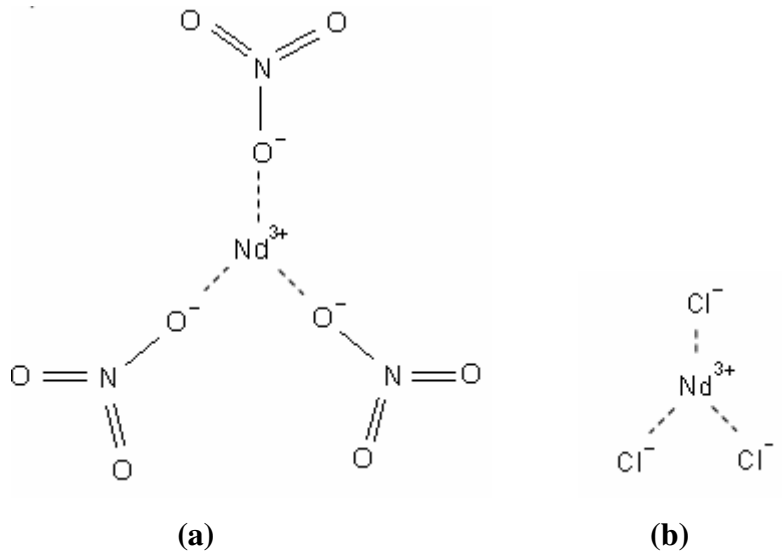


Figura 5.1.3. Fórmulas planas para os sais de nitrato de neodímio $Nd(NO_3)_3$ (a) e cloreto de neodímio $NdCl_3$ (b).

O diagrama da energia da Figura 5.1.4 foi feita com o propósito de identificar as posições espectrais das transições eletrônicas dos íons de neodímio e comparar as intensidades de absorção da solução com o filme. Nessa figura apresentamos em (a) o espectro da absorbância normalizada de uma solução de nitrato de neodímio 0,0709 mol/L e de um filme Nd07, enquanto que em (b) mostramos o diagrama de energia para possíveis transições eletrônicas do íon neodímio. Nos filmes trabalhados não observamos as transições eletrônicas para comprimentos de onda abaixo de 400 nm, devido à absorção e/ou espalhamento do poliestireno sulfonado. Os espectros de todas as amostras apresentam bandas mais largas em relação à solução aquosa de nitrato de neodímio.

A Tabela 5.1.2, construída com a intenção de comparamos as intensidades de absorção e as larguras das bandas, apresenta as razões entre as intensidades de absorbância I_1 / I_2, I_1 / I_3 e as larguras das banda 1, 2 e 3, feitas com as medidas em solução e com o filme Nd07. Observamos que as bandas de absorção apresentam as mesmas posições espectrais, sendo diferentes na razão entre as intensidades e nas larguras de banda. Estas informações indicam a influência da matriz polimérica nas transições do Nd^{3+}. O filme Nd07 possui menor relação I_1 / I_2 que a solução $Nd(NO_3)_3$, isso indica também uma menor sensibilidade na transição hipersensiva (mesmo quando comparado ao resultado da Tabela 5.1.1 para a solução diluída de nitrato de neodímio, onde I_1 / I_2 = 1,28), gerando uma baixa influência da matriz de H-PSS. De forma análoga, podemos notar o mesmo efeito com as soluções de cloreto de neodímio e nitrato de neodímio (veja a Tabela 5.1.1). O $NdCl_3$ é mais sensível na transição hipersensiva (de mais alta energia) que o $Nd(NO_3)_3$, conseqüentemente a matriz de H-PSS, quando dopada

com cloreto de neodímio, interfere de modo mais significativo. O filme Nd07 apresentou um aumento da largura do pico à meia altura da intensidade I_2, quando comparado à solução de nitrato de neodímio (veja a Tabela 5.1.2), indicando a interferência da matriz nessa transição dos íons de neodímio. Houve uma redução da razão I_1 / I_3 (Tabela 5.1.2), quando se compara a solução de nitrato com o filme Nd07. Apesar de essa transição ser menos sensível a interação íon-matriz, em estado sólido para o nitrato ou cloreto de neodímio, a matriz ainda interfere nas probabilidades de transição eletrônica, quando comparado com as soluções desses sais (veja a Tabela 5.1.1).

A Tabela 5.1.3 mostra as razões entre as intensidades de absorbância I_1 / I_2 de uma solução de cloreto de neodímio e do filme NdCl07(14). Uma análise dessa tabela nos permite confirmar que o filme NdCl07 possui uma menor sensibilidade na transição hipersensiva que a solução de cloreto de neodímio, ou seja, o fenômeno não altera mesmo quando se compara com outro tipo de solução. O interesse pelas bandas 1 e 2 deve-se ao fato de estarem posicionadas energeticamente na região de excitação com lasers de diodo em 808 nm e de 588 nm, tendo como meta a excitação do íon Nd^{3+} e posteriormente as emissões na região do infravermelho.

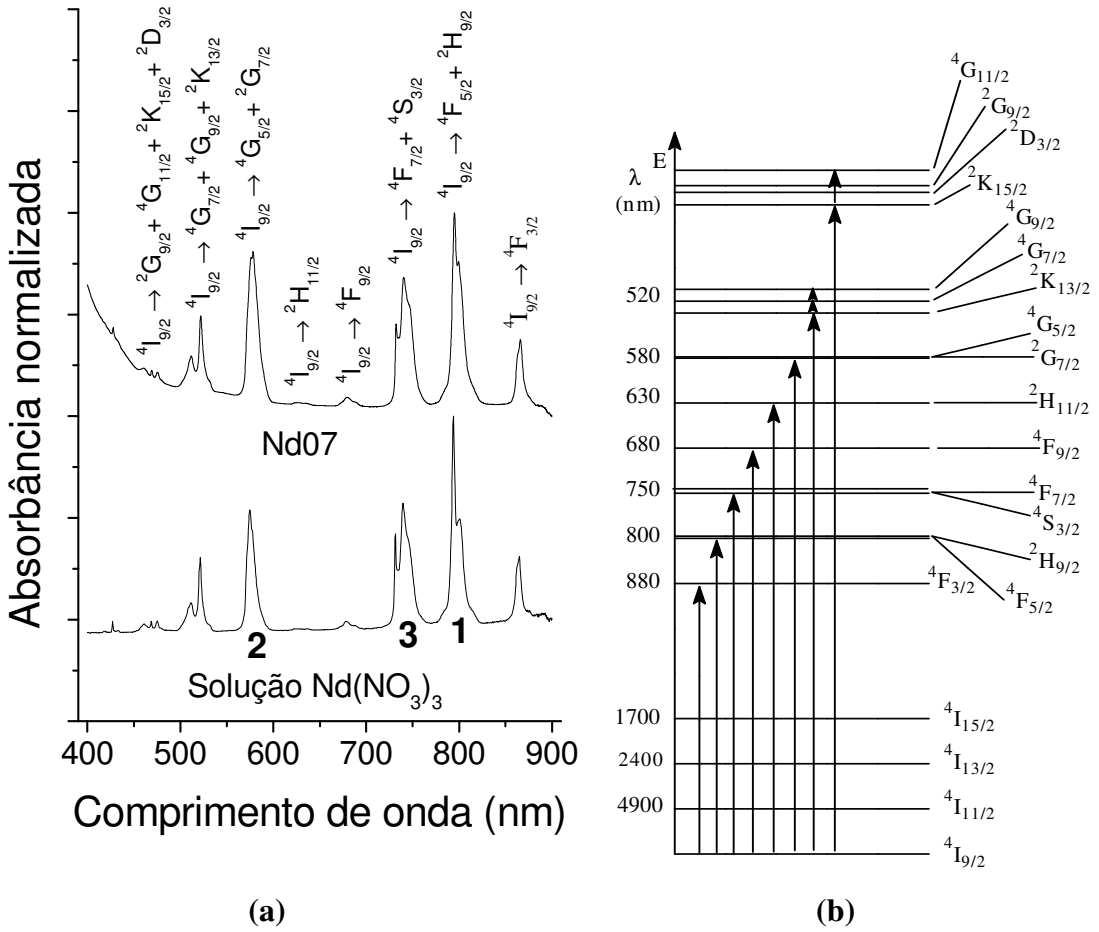


Figura 5.1.4. (a) Espectro da absorbância normalizada de uma solução de nitrato de neodímio 0,0709 mol/L e de um filme Nd07 com suas respectivas transições eletrônicas do Nd^{3+}. (b) Diagrama de energia para as possíveis transições eletrônicas do Nd^{3+}.

Razão entre as intensidades de absorbância			Largura do pico a meia altura					
	Solução $Nd(NO_3)_3$	Filme Nd07	Solução $Nd(NO_3)_3$			Filme Nd07		
I_1 / I_2	1,84	1,24	I_1	I_2	I_3	I_1	I_2	I_3
I_1 / I_3	1,73	1,46	11,12	8,40	14,43	11,01	10,80	14,73

Tabela 5.1.2. Razão entre as intensidades de absorbância e larguras dos picos a meia altura para a solução de nitrato de neodímio (0,0709 mol/L) e para o filme Nd07 dadas na Figura 5.1.4.

Razão entre as intensidades de absorbância		
	Solução $NdCl_3$	Filme NdCl07
I_1 / I_2	1,46	1,11

Tabela 5.1.3. Razão entre as intensidades de absorbância da solução de cloreto de neodímio 0,02 mol/L e razão entre as intensidades de absorbância do filme NdCl07.

Para compararmos as posições espectrais dos íons de neodímio e as intensidades de absorção do filme Nd07 com amostras de outros grupos de pesquisa, esquematizamos a Figura 5.1.5. Nessa figura temos os espectros da absorbância normalizada dos filmes NdCl07(14) e Nd07. A Tabela 5.1.4 apresenta a razão entre as intensidades de absorção dos filmes Nd07, NdCl07, Nd-D-P(22) e $Nd(DBM)_3(TPPO)_2$(45). O gel Nd-D-P foi preparado, a partir de uma solução previamente preparada com tetraetoxisilano, etanol e água deionizada, pela adição de DBM (dibenzoilmetano), phen (1,10-fenantrolina) e uma solução de etanol com $NdCl_3$. A amostra de $Nd(DBM)_3(TPPO)_2$ foi preparada usando uma solução com clorofórmio contendo $Nd(DBM)_3(H_2O)_2$ e TPPO (trifenil-fosfinoxido), sendo essa mantida sob agitação por sete horas. Depois de evaporação do clorofórmio, o produto foi recristalizado do éter de acetona/petróleo e secado sob vácuo. Em seguida o $Nd(DBM)_3(TPPO)_2$ foi dopado com PMMA (polimetilmetacrilato), que foi a matriz polimérica escolhida por ter uma baixa absorção óptica, fácil síntese e baixo custo. Observando essa tabela notamos que o filme Nd07 possui razões entre as intensidades de absorbância maiores que do filme NdCl07. A banda 2, transição hipersensiva $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2}$, altera bastante sua intensidade quando os íons de neodímio são dopados em outra matriz polimérica (veja a razão I_1 / I_2 da Tabela 5.1.4). Isso confirma a sensibilidade a alterações do ambiente químico em torno do íon neodímio. A banda de 796 nm do filme Nd07 é mais estreita que a banda do filme NdCl07, tornando-o mais definido. Além disso, o filme Nd07 possui a maior razão I_1 / I_3 em relação a todos os outros filmes, confirmando sua superioridade nessa região.

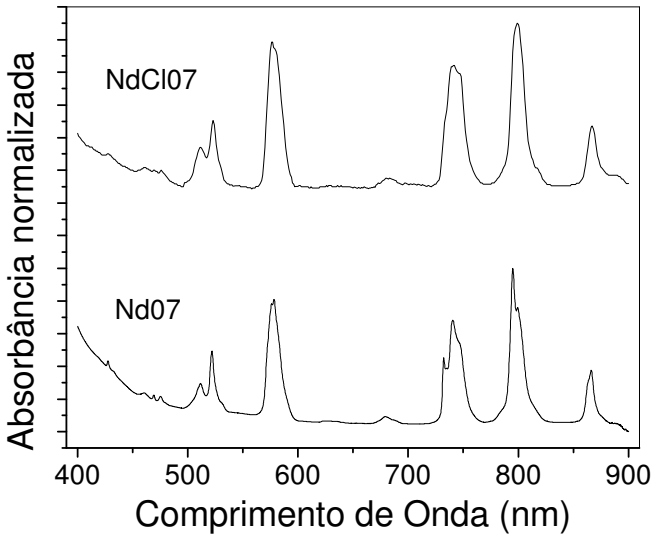


Figura 5.1.5. Espectro da absorbância normalizada dos filmes NdCl07 e Nd07.

Razão entre as intensidades de absorbância				
Razão	Filme Nd07	Filme NdCl07	Nd-D-P	$Nd(DBM)_3(TPPO)_2$
I_1 / I_2	1,24	1,11	1,59	0,36
I_1 / I_3	1,46	1,36	0,59	1,34

Tabela 5.1.4. Razão entre as intensidades de absorbância dos filmes Nd07, NdCl07, Nd-D-P e $Nd(DBM)_3(TPPO)_2$.

A incorporação de dopante na matriz é extremamente importante. Uma maior concentração de íons Nd^{3+} incorporada na matriz de H-PSS proporciona, em alguns casos, um aumento da absorção do dopante em 795 nm. Isso resultará, provavelmente, numa elevação da intensidade de emissão dos íons de neodímio no infravermelho (aproximadamente em 1060 nm). Com base nessa idéia, apresentamos a Figura 5.1.6. Esta figura apresenta um gráfico da concentração molar dos filmes: Nd025, Nd03, Nd05, Nd07, Nd09, Nd11, Nd13, Nd15 e Nd20, em função de suas respectivas absorbâncias divididas pelas espessuras dos filmes. A amostra de maior incorporação de dopante foi a Nd13. Esse método de medida (absorbância/espessura) não é preciso, pois ocorre muito espalhamento de luz devido ao filme ser espesso, conforme vimos na Figura 5.1.1 (b).

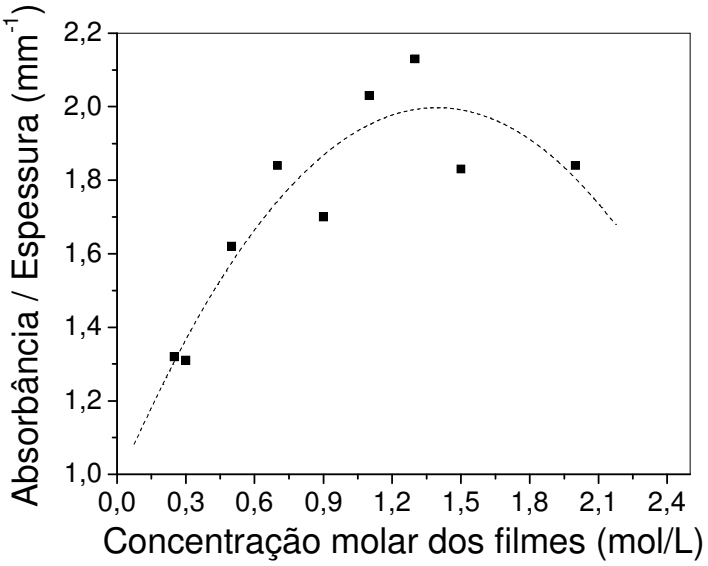


Figura 5.1.6. Gráfico da concentração molar dos filmes: Nd025, Nd03, Nd05, Nd07, Nd09, Nd11, Nd13, Nd15 e Nd20, em função de suas respectivas absorbâncias divididas pelas espessuras.

Na Figura 5.1.7, a seguir, temos os espectros de absorbância normalizada dos filmes de H-PSS, Nd03, Nd05, Nd07, Nd09, Nd11, Nd15 e Nd20. Nota-se a semelhança dos espectros e as mesmas posições das bandas de absorbância para todos os filmes. Conforme já havíamos dito anteriormente, para a região acima de 300 nm, o H-PSS não interfere nas medidas de absorbância.

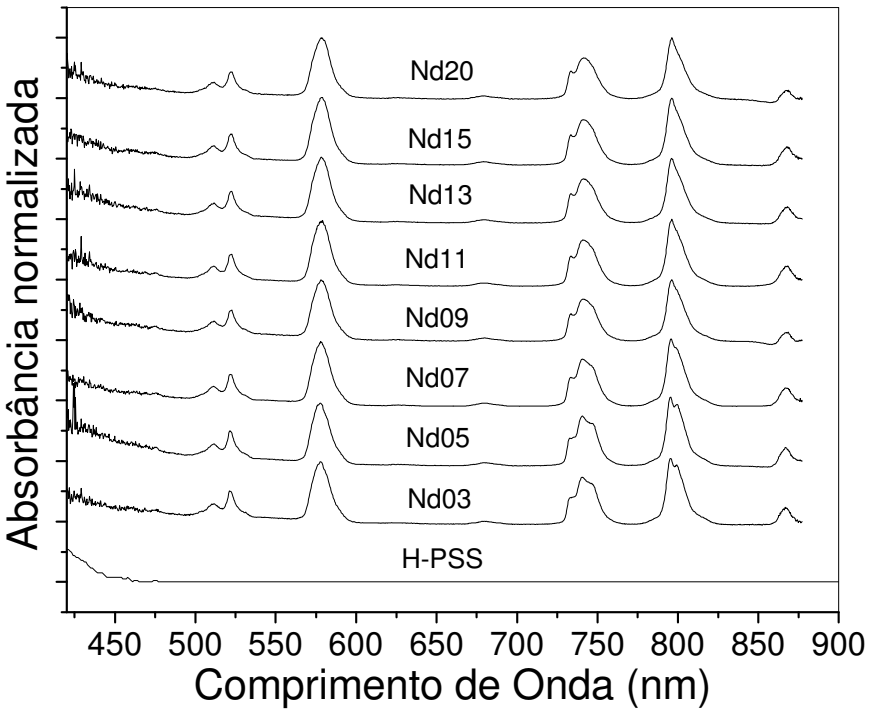


Figura 5.1.7. Espectros de absorbância normalizada dos filmes de H-PSS, Nd03, Nd05, Nd07, Nd09, Nd11, Nd15 e Nd20.

Observamos a presença de quatro possíveis transições centradas em 796 nm. De modo a analisar melhor essa situação mostramos a Figura 5.1.8, onde em (a) indicamos o espectro da absorbância normalizada de um filme Nd07, próximo de 796 nm, e o ajuste utilizando quatro lorentzianas. Esse ajuste foi realizado com base na Regra de Ouro de Fermi (equação (3.2.70)), devido à função lorentziana aproximar-se graficamente da função delta, sendo que a última é proporcional à densidade de estados. Conseqüentemente, a absorbância segue o comportamento de uma função lorentziana. Na Figura 5.1.8 (b) mostramos o espectro da absorbância dividida pela molaridade do cristal YAG : Nd^{3+}(46), correspondendo aos níveis $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}$. De acordo com esse trabalho, esse nível apresenta divisões energéticas e será comparado com as transições vistas nessa banda para o filme Nd07. A Tabela 5.1.5 representa os parâmetros usados nos ajustes da absorbância. Esses ajustes foram feitos através do programa Origin para as amostras: Nd03, Nd05, Nd07, Nd09, Nd11, Nd13 e NdCl07. No caso da amostra NdCl07 os ajustes só foram possíveis utilizando gaussianas.

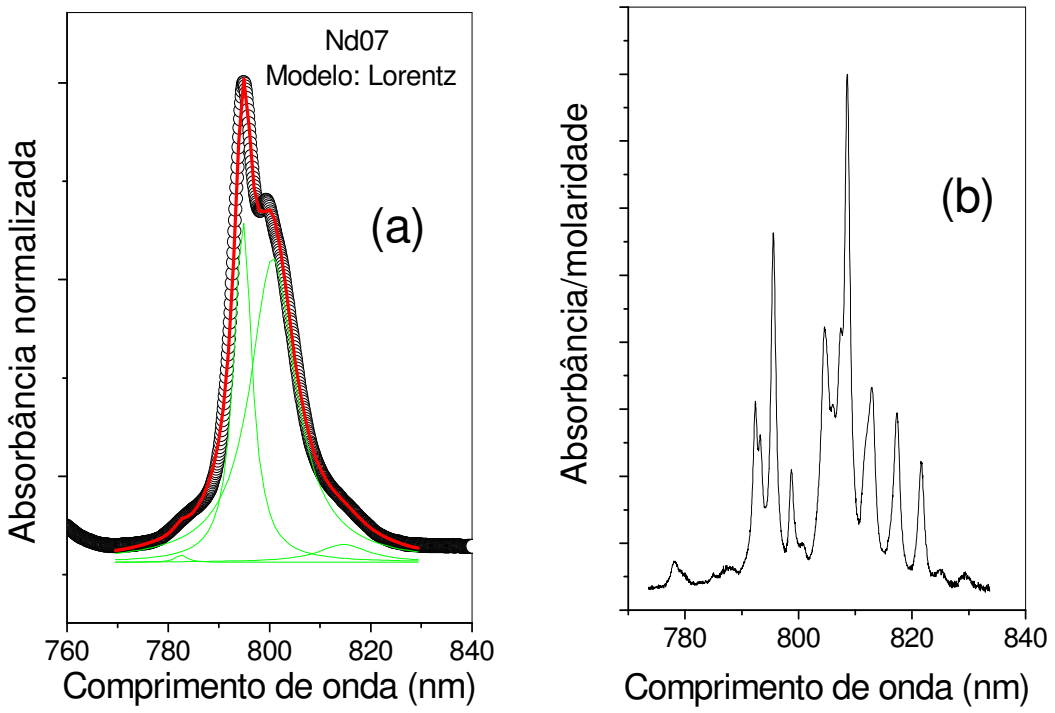


Figura 5.1.8. (a) Espectro da absorbância normalizada de um filme Nd07, em torno do comprimento de onda 796 nm. (b) Espectro da absorbância/molaridade do cristal YAG : Nd^{3+}, correspondendo aos níveis $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}$.

Filme	Modelo	Parâmetros	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4
Nd03	Lorentz	x_c	781,4	795,0	800,8	813,7
		w	5,1	5,2	11,1	21,6
		A	0,2	6,3	10,8	1,9
Nd05	Lorentz	x_c	782,4	794,5	801,0	815,5
		w	4,2	5,2	11,6	12,0
		A	0,2	6,1	14,2	1,3
Nd07	Lorentz	x_c	782,5	794,7	800,7	814,7
		w	2,7	4,3	10,8	12,1
		A	0,1	4,8	10,5	0,7
Nd09	Lorentz	x_c	783,1	794,5	801,2	814,8
		w	2,0	5,7	12,0	12,4
		A	0,1	6,4	14,6	1,4
Nd11	Lorentz	x_c	783,3	794,5	801,0	815,2
		w	2,2	4,9	11,2	9,3
		A	0,1	5,6	13,1	0,9
Nd13	Lorentz	x_c	781,9	795,1	801,1	813,8
		w	4,3	5,0	10,8	16,8
		A	0,1	6,0	9,5	1,0
NdCl07	Gauss	x_c	789,5	796,0	801,8	809,6
		w	13,6	6,0	7,5	15,8
		A	0,0	0,0	0,0	0,0

Tabela 5.1.5. Parâmetros aplicados pelos modelos de Lorentz e Gauss calculados pelo programa Origin para as amostras: Nd03, Nd05, Nd07, Nd09, Nd11, Nd13 e NdCl07. A banda escolhida foi a de 796 nm.

Abaixo descreveremos os modelos (Lorentz e Gauss) calculados pelo programa Origin mostrados na Tabela 5.1.5.

- **Lorentz**

A curva traçada pelos dados ativos é feita pela equação:

$$y = y_0 + \frac{2A}{\pi}\frac{w}{4(x - x_C)^2 + w^2} \tag{5.1.1}$$

Onde: $y_0 \rightarrow$ linha de base

$A \rightarrow$ área total sob a curva da linha de base

$x_C \rightarrow$ centro do pico

$w \rightarrow$ largura total do pico a meia altura

- **Gauss**

A curva traçada pelos dados ativos é feita pela equação:

$$y = y_0 + \frac{1}{\sqrt{\frac{\pi}{2}}}\frac{A}{w}\exp\left[\frac{-2(x - x_C)^2}{w^2}\right] \tag{5.1.2}$$

Onde: $y_0 \rightarrow$ linha de base

$A \rightarrow$ área total sob a curva da linha de base

$x_C \rightarrow$ centro do pico

$w \rightarrow$ largura total do pico a meia altura

$w^2 \rightarrow$ indica aproximadamente 0,849 da largura do pico a meia altura

Analisando a Tabela 5.1.5 observamos que os centros dos picos praticamente não sofrem mudanças significativas. De posse desses dados, fizemos uma comparação das transições eletrônicas do íon Nd^{3+} no cristal YAG : Nd^{3+} com o filme Nd07 (Tabela 5.1.6). Comparando com os nossos resultados podemos notar que existe uma boa concordância entre as transições eletrônicas do cristal YAG : Nd^{3+} e do filmes Nd07. Confirma, também, a divisão energética da transição $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$ (Figura 5.1.4 (b)), em outros subníveis, estimados tanto pela referência(46), quanto pelo nossa pesquisa.

Cristal YAG : Nd^{3+}	Nd07
λ (nm)	λ (nm)
778,1	782,5
795,6	794,7
798,7	800,6
812,9	814,6

Tabela 5.1.6. Analogia entre as transições eletrônicas do íon Nd^{3+} no cristal YAG : Nd^{3+} e do filme Nd07.

O estudo de espectros, em que as transições entre níveis atômicos são acompanhadas pela emissão ou absorção de radiação, pode ser analisado pela interação entre os átomos e o campo eletromagnético. Considerando a teoria da perturbação dependente do tempo e, por exemplo, a transição 2p → 1s de um átomo de um único elétron(36). O estado 2p tem um tempo de vida (τ) finito, então de acordo com o princípio da incerteza tem-se:

$$\Delta E = \frac{\hbar}{\tau} \tag{5.1.3}$$

Conseqüentemente essa incerteza na energia interage com a intensidade de emissão, resultando numa distribuição da forma:

$$I(\omega) \propto \frac{(R/2)^2}{(\omega - \omega_0)^2 + R^2/4} \tag{5.1.4}$$

Onde:

ω → freqüência angular

I(ω) → Intensidade de radiação em função de ω.

ω_0 → freqüência angular correspondente à diferença das energias dos estados 2p e 1s dividida pela constante de Planck ħ.

$$\omega_0 = \frac{E_{2p} - E_{1s}}{\hbar} \tag{5.1.5}$$

R → Probabilidade de transição de um estado inicial para um estado final (i → f), dividida pelo tempo durante a ação da perturbação. É também conhecida por Regra de Ouro de Fermi.

$$R_{i\to f} = \frac{2\pi}{\hbar}\left|M_{fi}\right|^2 \rho(E) \tag{5.1.6}$$

M_{fi} → Elemento de matriz de uma perturbação entre os estados inicial e final de um sistema não perturbado.

ρ(E) → Densidade de estados.

Se tomarmos o limite para R → 0 na Equação 5.1.4 obtemos como conseqüência:

$$\lim_{\varepsilon\to 0} \frac{\varepsilon}{(\omega-\omega_0)^2+\varepsilon^2} = \pi\,\delta\left(\omega-\omega_0\right) \tag{5.1.7}$$

O resultado acima mostra a conservação de energia por meio da função delta. A largura da linha da Equação 5.1.4 é R, representando a incerteza na energia, além disso, trata-se de uma forma de linha conhecida por seguir uma função lorentziana. Tomando como base esse raciocínio podemos estender esse fenômeno para nossos filmes, pois apesar de ser um sistema mais complexo que um átomo de um único elétron, o contexto físico não se altera significativamente. No filme NdCl07 não conseguimos ajustar por lorentzianas e tivemos que utilizar gaussianas. A gaussiana representa uma distribuição aleatória e, além disso, pode ser representada pela soma de várias lorentzianas. Com isso, o filme NdCl07 apresenta uma variação acentuada do ambiente químico ao redor dos íons Nd^{3+}. Além disso, conforme já foi visto, a densidade de estados da Regra de Ouro de Fermi está relacionada com o tratamento clássico da radiação atômica. A função lorentziana, devido à função delta, é proporcional à densidade de estados. Quando conseguimos realizar ajustes com essa função em nossas amostras, significa que houveram transições de estados eletrônicos bem definidos pelos íons Nd^{3+} na matriz polimérica. Isso comprova que nossos filmes, feitos com nitrato de neodímio, possuem transições eletrônicas bem mais definidas que no filme NdCl07.

5.2. Espectros de absorção no infravermelho dos filmes de Nd-PSS

Apesar do espectro de infravermelho ser característico da molécula como um todo, determinados grupos de átomos dão origem a bandas que aparecem mais ou menos na mesma freqüência, independentemente da estrutura molecular. A presença dessas bandas de certos grupos de átomos é importante para identificação de informações estruturais úteis de nossos filmes poliméricos. De acordo com a Mecânica Quântica, essas moléculas possuem estados vibracionais com determinados valores de energia, isso indica que as moléculas possuem então modos vibracionais quantizados(47) (Figura 5.2.1). A temperatura ambiente, a maior parte das moléculas está no estado vibracional fundamental (n = 0). Quando uma molécula absorve luz no infravermelho e é excitada a seu primeiro estado excitado (n = 1), dizemos que se trata de uma transição fundamental. A maioria das moléculas possui vibrações na qual o nível n = 1 é de 4000 até 400 cm^{-1} acima, em termos de energia, que as vibrações do nível n = 0. Portanto, esse é o intervalo de energia mais utilizado pelos pesquisadores da área de materiais.

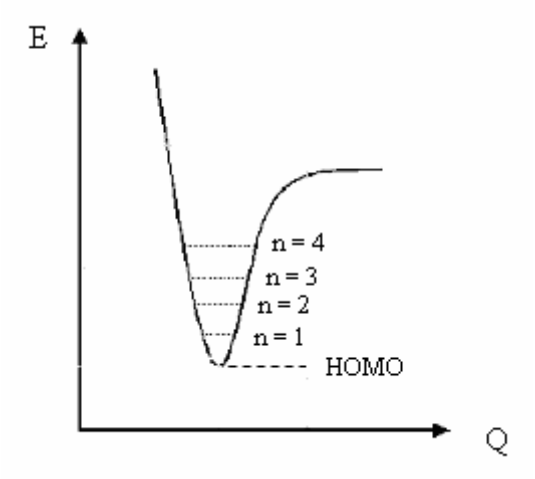


Figura 5.2.1. Representação da energia (E) em função do espaço de coordenadas (Q) dos estados vibracionais.

Para comparar a forma de linha dos filmes Nd07, H-PSS e NdCl07(14), construí-se a Figura 5.2.2. Essa figura exibe os espectros normalizados de infravermelho desses filmes medidos à temperatura ambiente. A normalização foi realizada em 1640 cm^{-1}, correspondendo aos modos vibracionais do anel aromático do PSS (região estável quimicamente).

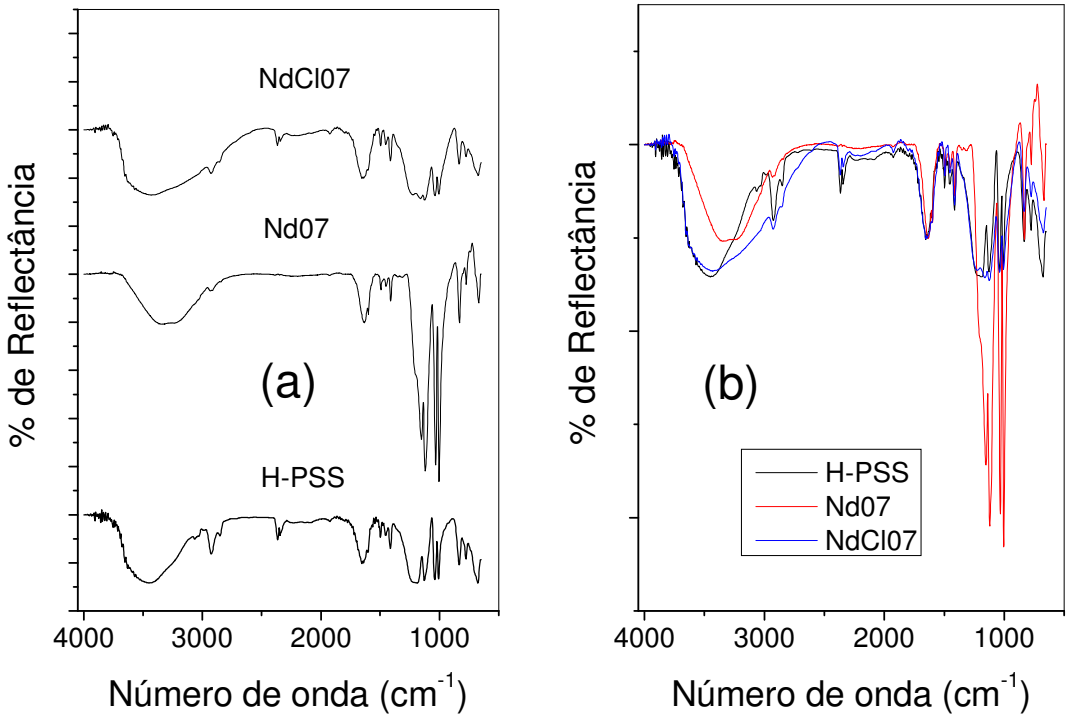


Figura 5.2.2. Espectros normalizados, deslocados (a) e juntos (b), de infravermelho dos filmes de H-PSS, Nd07 e NdCl07.

Observando as curvas da Figura 5.2.2, pode-se identificar as vibrações no infravermelho(47) listadas na Tabela 5.2.1. Comparando os espectros do H-PSS com os filmes NdCl07 e Nd07, nota-se um alargamento dos espectros dos filmes dopados com íons de Nd^{3+} em relação ao espectro da matriz polimérica. Sun e colaboradores(10), pesquisando o polímero bitiazol-tetratiapentaleno (PTPBT) dopado com cloreto de neodímio (veja a Figura 5.2.3), mostraram que o espectro de infravermelho sofre um alargamento em toda a sua extensão. Segundo esses pesquisadores esse fenômeno está correlacionado com a formação de complexo entre o polímero e o dopante. Concluí-se, então, numa primeira análise que, de modo semelhante, as amostras apresentaram a mesma coordenação de íons Nd^{3+} com os grupos sulfônicos de monômeros de poliestireno sulfonado. A forma de linha do filme Nd07 da Figura 5.2.2 (a) apresenta uma importante evidência de como é a formação desse complexo. Na região abaixo de 1400 cm^{-1} (vibração da ligação N-O) ocorre uma mudança acentuada na forma de linha desse filme, indicando a presença do grupo nitrato ao complexo. Além disso, esse dado está de acordo com a presença da banda de absorção da ligação N-O em 300 nm, na solução de nitrato de neodímio e no filme de H-PSS, segundo a Figura 5.1.2. A Figura 5.2.4 simula duas formas possíveis de complexação do Nd^{3+}. Notamos que tal efeito

para a amostra NdCl07 é observado apenas uma mudança na forma de linha, com um alargamento em todas as bandas.

Número de onda (cm^{-1})	**Tipo de vibração**
3900-3000	Deformação axial da ligação O-H
3081, 3059, 3025	Estiramento da ligação C-H aromática
2923	Estiramento assimétrico das ligações CH_2
2850	Estiramento simétrico da ligação C-H
1600, 1492	Modos vibracionais do anel aromático
1400-1340	Estiramento da ligação N-O
1350-1342	Deformação axial assimétrica de S=O
1165-1150	Deformação axial simétrica de S=O
840-810	Dobra fora do plano da ligação N-O
756	Dobra fora do plano da ligação C-H aromática
720	Dobra dentro do plano da ligação N-O
698	Dobra do anel aromático

Tabela 5.2.1. Identificação das bandas de infravermelho com seus respectivos números de onda.

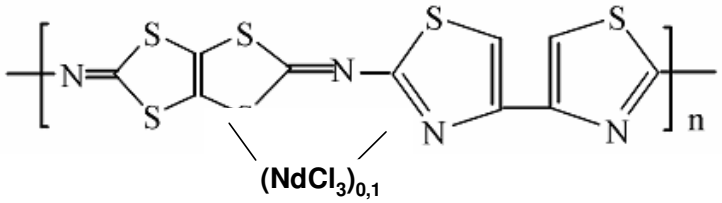


Figura 5.2.3. Estrutura do complexo de Nd^{3+} com o polímero PTPBT.

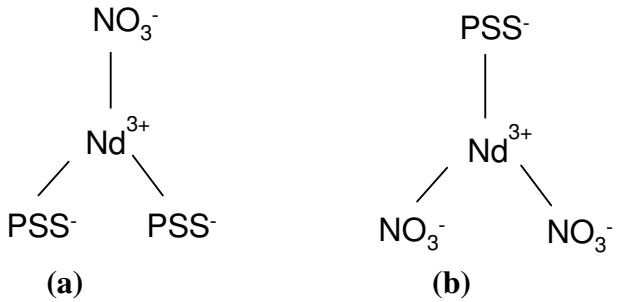


Figura 5.2.4. Possíveis formas de complexação do neodímio com: um ânion nitrato (a) e dois ânions nitrato (b).

Compararam-se também as formas de linha de espectros de infravermelho para filmes de diferentes concentrações, conforme se pode ver na Figura 5.2.5 (a). Esta figura apresenta os espectros dos filmes Nd03, Nd05, Nd07, Nd09, Nd11 e Nd13. Os espectros das amostras

foram normalizados a unidade em 1640 cm^{-1} e transladados. A forma de linha é semelhante para todos os filmes, com exceção da região em torno de 1100 cm^{-1}, que variou um pouco em intensidade. A Figura 5.2.5 (b) representa uma ampliação do espectro de infravermelho da amostra Nd13 na região de 4000 a 2250 cm^{-1}, sendo que o símbolo Δ é a variação da porcentagem de reflectância.

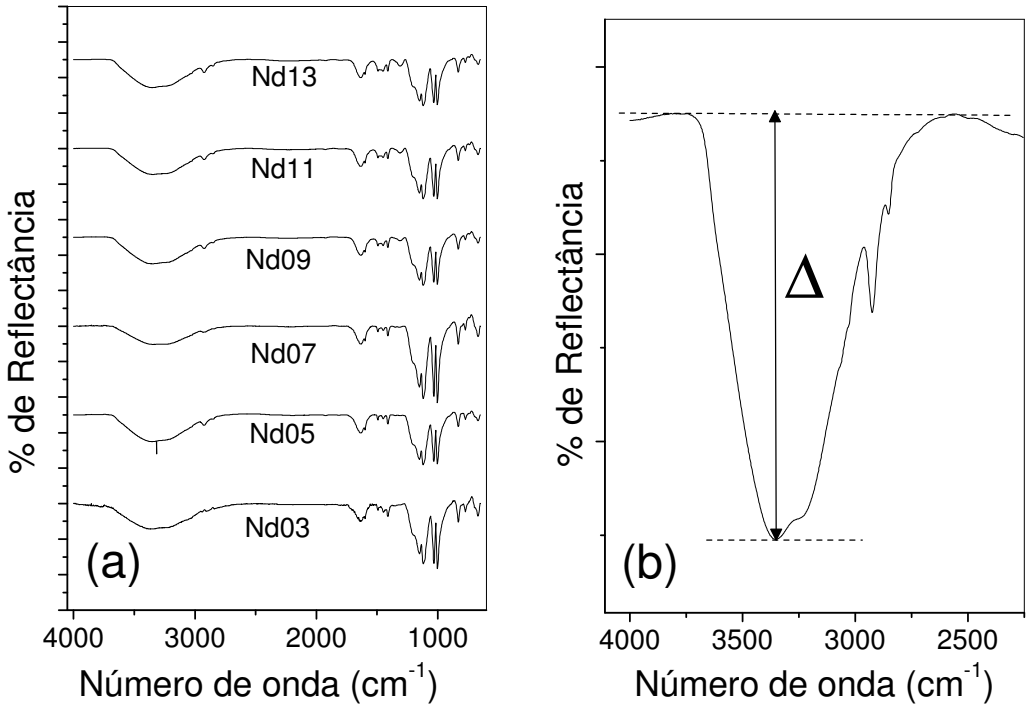


Figura 5.2.5. (a) Espectro de infravermelho, a temperatura ambiente, das amostras Nd03, Nd05, Nd07, Nd09, Nd11 e Nd13. (b) Ampliação do espectro de infravermelho do filme Nd13 na região de 4000 a 2250 cm^{-1}, onde Δ representa a variação da porcentagem de reflectância.

A Tabela 5.2.2 apresenta os valores de porcentagem de reflectância (Δ), calculados de acordo com a Figura 5.2.5 (b), dos filmes Nd03, Nd05, Nd07, Nd09, Nd11 e Nd13. Essa região foi escolhida por pertencer à deformação axial da ligação O-H e onde deve acontecer a substituição do íon H^+ pelo íon Nd^{3+}. Deve-se ressaltar que todos os espectros foram normalizados à unidade em 1600 cm^{-1} para serem comparados quantitativamente. Analisando os dados dessa tabela, pode-se concluir que a amostra Nd07 tem o menor valor de Δ, comprovando que possui também o menor valor de reflectância (maior valor de absorbância). Este dado nos fornece uma mudança relativa da quantidade de ligações O-H. Portanto, sua diminuição está diretamente relacionada à incorporação do íon neodímio a matriz. Pode-se concluir que o filme Nd07 é o que possui maior concentração de íons de neodímio,

corrobando com a pesquisa apresentada na referência(14). Nessa referência o filme de maior concentração de íons Nd^{3+} é o NdCl07. Para visualizarmos melhor a Tabela 5.2.2, construímos a Figura 5.2.6. Essa figura mostra o gráfico da concentração dos filmes Nd03, Nd05, Nd07, Nd09, Nd11 e Nd13 em função de Δ. As medidas de absorção no infravermelho por transmitância não foram possíveis de serem realizadas devido à alta espessura dos filmes. Esse fato obrigou que essas medidas fossem realizadas por reflectância. Existem métodos mais precisos que a reflectância, entre eles o de medida de infravermelho por técnica de fotoacústica. Entretanto, não foi possível realizar esse tipo de medida pela falta de acesso a esses equipamentos. As medidas de absorção (Figura 5.1.6) indicaram que o filme de maior concentração de íons de neodímio foi o Nd13. Considerando essas informações, concluímos que a incorporação máxima de íons Nd^{3+} se encontra num intervalo de 0,7 mol/L até 1,3 mol/L.

Filme	Δ (cm^{-1})
Nd03	1,423
Nd05	1,537
Nd07	1,047
Nd09	1,511
Nd11	1,470
Nd13	1,590

Tabela 5.2.2. Valores de porcentagem de reflectância (Δ), calculados de acordo com a Figura 5.2.5 (b), dos filmes Nd03, Nd05, Nd07, Nd09, Nd11 e Nd13.

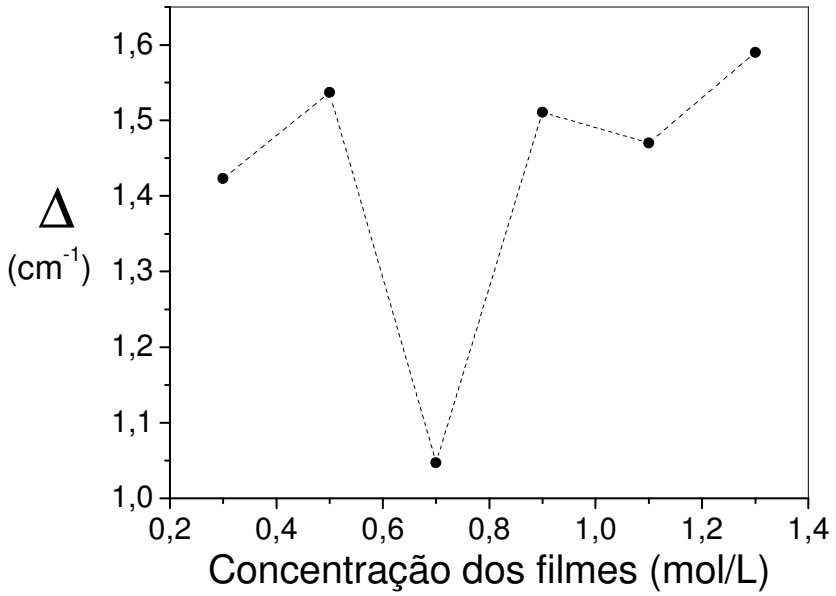


Figura 5.2.6. Gráfico da concentração dos filmes Nd03, Nd05, Nd07, Nd09, Nd11 e Nd13 em função de Δ.

5.3. Espectroscopia Raman

As medidas de espectroscopia Raman são importantes no estudo das propriedades estruturais dos filmes poliméricos. Em nosso trabalho, analisaremos o processo de formação do complexo (de forma quantitativa) entre os íons de neodímio e o polieletrólito PSS.

Quando se incide luz sobre uma molécula, a maioria dos fótons é espalhada elasticamente. Os fótons espalhados têm a mesma energia, ou o mesmo comprimento de onda, que os fótons incidentes (espalhamento Rayleigh). O efeito Raman pode ser visto como uma colisão inelástica entre o fóton incidente e a molécula, resultando na mudança da energia vibracional ou rotacional dessa molécula(48). A diferença, em energia, entre o fóton incidente e o fóton espalhado é igual à energia de vibração da molécula. O efeito Raman ocorre quando um fóton incide numa molécula e interage com o dipolo elétrico dessa. É uma forma de espectroscopia eletrônica, embora o espectro contenha freqüências vibracionais. Classicamente, a interação pode ser vista como uma perturbação do campo elétrico das moléculas. Quanticamente, o espalhamento é descrito como uma excitação para um estado virtual, menor em energia que transições eletrônicas, e uma mudança na energia vibracional da molécula(34). A Figura 5.3.1 mostra a descrição do estado virtual do espalhamento Raman.

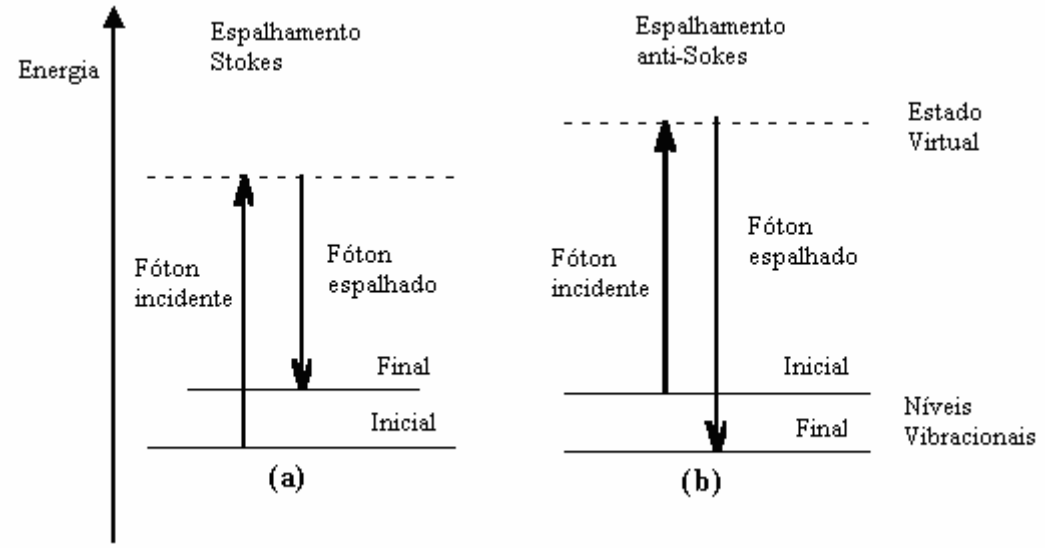


Figura 5.3.1. Diagrama dos níveis de energia para o espalhamento Raman. (a) Espalhamento Sokes. (b) Espalhamento anti-Stokes.

O cálculo da diferença de energia $\bar{\upsilon}$ (em unidades de cm^{-1}) entre os níveis vibracionais dos estados, final e inicial, está indicado na equação (5.3.1), também chamado de deslocamento Raman. λ_{Inc} e λ_{Esp} são os comprimentos de onda dos fótons incidente e espalhado, respectivamente.

$$\bar{\upsilon} = \frac{1}{\lambda_{Inc}} - \frac{1}{\lambda_{Esp}} \tag{5.3.1}$$

Em geral, o estado inicial se encontra no nível fundamental e o fóton espalhado possui menor energia que o fóton incidente. Logo, o espalhamento Stokes é mais comumente observado em espectroscopia Raman. O espectro Raman anti-Stokes é menos intenso que o espectro Raman Stokes, mas na temperatura ambiente é possível notar freqüências vibracionais menores que 1500 cm^{-1}. Os dois espectros, Stokes e anti-Stokes, contêm a mesma informação.

O eletromagnetismo clássico explica importantes características da espectroscopia Raman. A equação (5.3.2) representa o momento de dipolo induzido $\vec{P}$ numa molécula por um campo elétrico externo $\vec{E}$, onde α é polarizibilidade da molécula. A polarizibilidade indica a facilidade de deformar a nuvem eletrônica ao redor da molécula. A luz emitida, ou espalhada, pelo dipolo induzido ocorre na mesma freqüência óptica da luz incidente.

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} \tag{5.3.2}$$

Uma vibração molecular provoca uma alteração no valor da derivada da polarizibilidade em relação a coordenada normal dessa vibração $\left(\partial\alpha / \partial Q\right)$, ocasionando o espalhamento Raman. A equação (5.3.3) mostra a regra de seleção para as vibrações ativas por Raman.

$$\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \neq 0 \tag{5.3.3}$$

As regras de seleção para Raman e para vibrações ativas no infravermelho são parecidas. No infravermelho ocorre uma mudança do momento de dipolo permanente durante

a vibração. Quando a molécula possui um centro de simetria, as vibrações são ativas no Raman e inativas no infravermelho e vice-versa.

A intensidade do espalhamento Raman é proporcional ao quadrado do momento de dipolo induzido ou ao quadrado da derivada da polarizibilidade em relação à coordenada normal da vibração. A intensidade de uma banda de Raman é fraca quando a vibração não muda significativamente a polarizabilidade. Vibrações de ligações polares, como a O-H, costumam ter bandas de baixa intensidade. Entretanto, ligações com nuvens eletrônicas bem distribuídas, como C=C, possuem bandas de forte intensidade. O elétron π é facilmente distorcido por um campo elétrico externo, causando uma grande mudança no momento de dipolo induzido.

Os filmes medidos por espectroscopia Raman foram: H-PSS, Nd07 e Nd20. É importante destacar que as amostras apresentaram a mesma intensidade e localização dos picos, independentemente da região espacial de incidência do laser.

A Figura 5.3.2 apresenta os espectros Raman para os filmes H-PSS, Nd07 e Nd20. As medidas foram divididas em cinco partes, com os seguintes intervalos de números de onda: (a) 100 a 900 cm^{-1}, (b) 600 a 1400 cm^{-1}, (c) 925 a 1325 cm^{-1}, (d) 1150 a 1850 cm^{-1} e (e) 2750 a 3300 cm^{-1}. Para identificar as bandas dessa figura, esquematizamos a Tabela 5.3.1. Essa tabela mostra os tipos de modos vibracionais e seus respectivos números de onda de bandas Raman(47, 58). No pico 2 da Figura 5.3.2 aparece uma segunda banda para os filmes Nd07 e Nd20, devido provavelmente ao estiramento assimétrico do nitrato e/ou da dobra fora do plano da ligação N-O. Para evidenciar esse fato tentou-se um ajuste por gaussianas e lorentzianas, mas o resultado obtido não foi satisfatório. Conseqüentemente optou-se por empregar outro procedimento. A Figura 5.3.3 apresenta uma ampliação do pico 2 do filme Nd07 da Figura 5.3.2 (a). Essa figura mostra o método usado para calcular os parâmetros: área, centro e intensidade máxima dos picos, utilizando o programa Origin (método dos trapezóides). A linha pontilhada indica a linha de base adotada para determinar os parâmetros dos picos. Com base nisso, elaborou-se a Tabela 5.3.2. Essa tabela mostra os parâmetros dos picos dos filmes: H-PSS, Nd07 e Nd20, de acordo com os espectros da Figura 5.3.2. A seguir será apresentada uma análise de cada pico:

I. **Pico 1:** corresponde aos modos vibracionais do benzeno para-substituído. Esse pico é bem mais acentuado no filme Nd07 que no filme Nd20 e é de difícil identificação no H-PSS.

II. **Pico 2:** corresponde ao estiramento da ligação S-O. **A** amostra Nd07 apresentou a mesma intensidade máxima dividida pela espessura (IM/L) que o filme H-PSS, porém um pequeno aumento da área dividida pela espessura (A/L). Comparando esses dois fatores com os filmes Nd07 e Nd20, verifica-se que o primeiro possui valores praticamente duas vezes maiores que o segundo. Esses resultados demonstram a superposição das bandas de Raman do estiramento da ligação S-O com o estiramento assimétrico do nitrato e, ainda, com a dobra fora do plano da ligação N-O. Esse fato comprova dois efeitos: a dopagem do H-PSS e que o filme Nd07 é o mais concentrado. O centro do pico do filme Nd07 ficou deslocado em torno de 12 nm para o azul em relação aos outros filmes, indicando que diminui a contribuição da vibração do estiramento assimétrico do nitrato nessa superposição de bandas.

III. **Pico 3:** indica o estiramento simétrico do grupo SO_3. Esse pico não sofre uma influência significativa com a dopagem.

IV. **Pico 4:** indica o estiramento assimétrico do grupo R-SO_2-OH para o H-PSS e o estiramento simétrico do grupo R-SO_2-OR para os filmes Nd07 e Nd20. As grandezas A/L e IM/L das amostras H-PSS e Nd07 têm basicamente os mesmos valores. As intensidades das grandezas A/L e IM/L do filme Nd07, possuem quase que o dobro do valor das intensidades do filme H-PSS.

V. **Pico 5:** representa o estiramento assimétrico do grupo R-SO_2-OH e está na mesma região do pico 4. Ele é mais intenso na amostra H-PSS, como já era esperado, devido à estrutura eletrônica desse polímero (que possui o grupo OH).

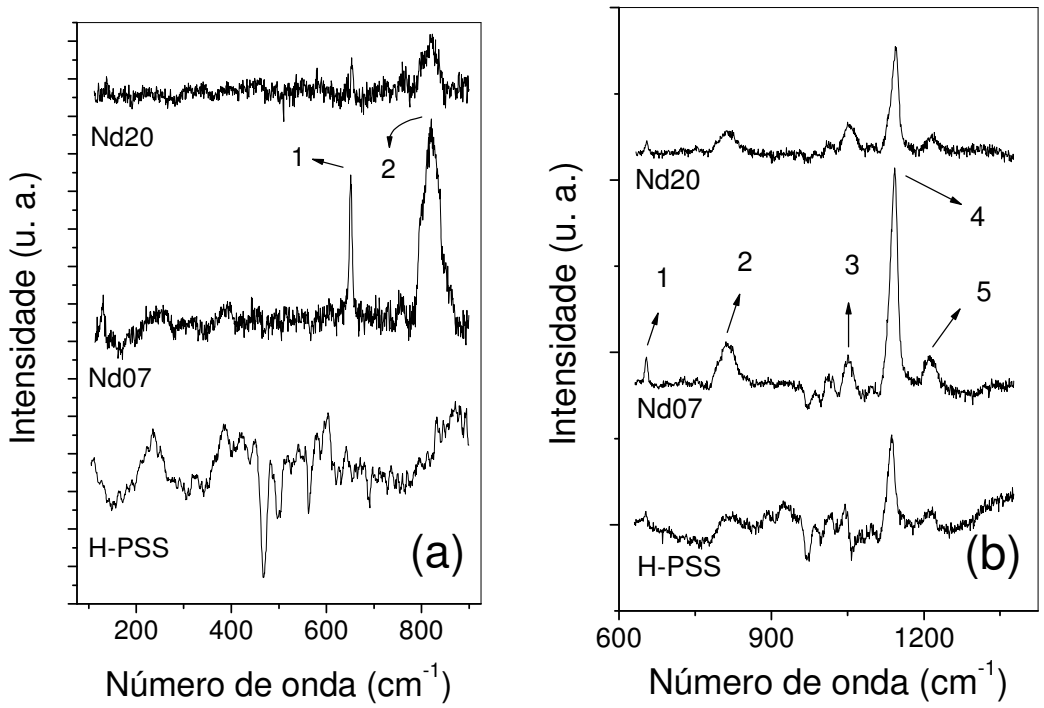
VI. **Pico 6:** está presente na amostra H-PSS e indica o estiramento simétrico do grupo R-SO_2-OH.

VII. **Pico 7:** representa os modos vibracionais do anel aromático. O filme N07 é o que mais se destacou quanto à razão A/L, embora tenha diminuído um pouco a razão IM/L quando comparado ao filme polimérico.

VIII. **Picos 8 e 9:** representam, nessa ordem, o estiramento assimétrico das ligações CH_2 e o estiramento da ligação C-H aromática. Esses picos são muito intensos para as amostras dopadas. A presença do grupo nitrato no PSS interfere favorecendo as vibrações relacionadas ao anel benzênico do PSS. Isso se deve provavelmente a facilidade de distorcer o elétron π do anel (presente nas ligações C=C), pois a entrada

do ânion nitrato gera um campo elétrico, favorecendo uma modificação no momento de dipolo induzido.

Conforme foi visto acima, o pico 2 do filme Nd07 apresentou os fatores IM/L e A/L quase duas vezes maior que o filme Nd20, comprovando que a amostra Nd07 é mais concentrada que a Nd20. Esse fato está em concordância com os resultados obtidos por medidas de FTIR no item 5.2 (Tabela 5.2.2), na qual se concluiu que o filme mais concentrado era o Nd07.



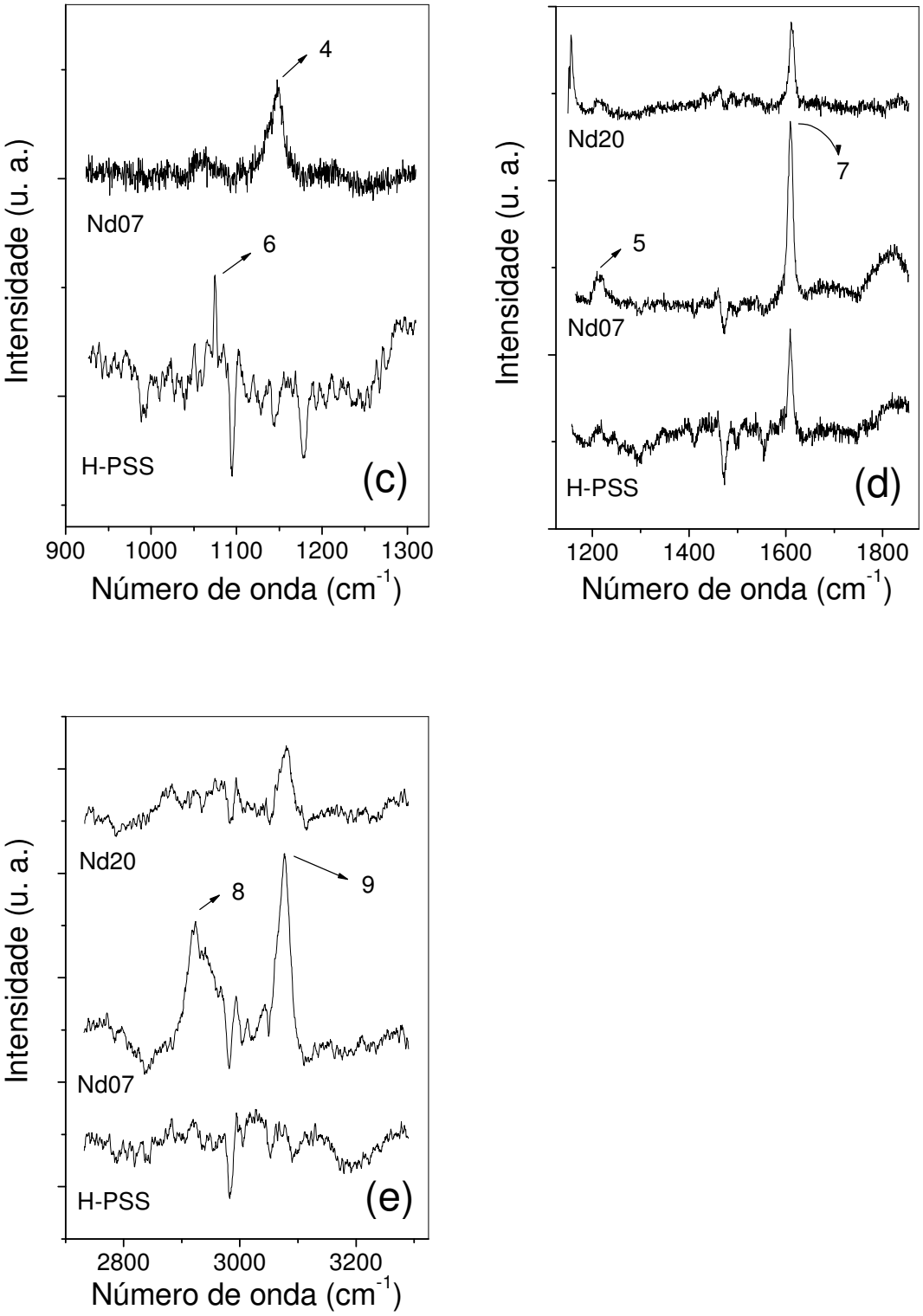


Figura 5.3.2. Espectros de Raman dos filmes H-PSS, Nd07 e Nd20. (a) 100 a 900 cm^{-1}. (b) 600 a 1400 cm^{-1}. (c) 925 a 1325 cm^{-1}. (d) 1150 a 1850 cm^{-1} (e) 2750 a 3300 cm^{-1}.

Pico	Número de onda (cm^{-1})	Tipo de vibração
1	650-610	Modos vibracionais do benzeno para-substituído
2	870-810	Estiramento da ligação S-O
2	835-815	Estiramento assimétrico do nitrato
2	840-810	Dobra fora do plano da ligação N-O
3	1080-1025	Estiramento simétrico do grupo SO_3
4/5	1200-1145	Estiramento simétrico do grupo R-SO_2-OR (R representa um radical)
4/5	1250-1160	Estiramento assimétrico do grupo R-SO_2-OH
6	1080-1000	Estiramento simétrico do grupo R-SO_2-OH
7	1600	Modos vibracionais do anel aromático
8	2923	Estiramento assimétrico das ligações CH_2
9	3081	Estiramento da ligação C-H aromática

Tabela 5.3.1. Identificação das bandas Raman com seus respectivos números de onda.

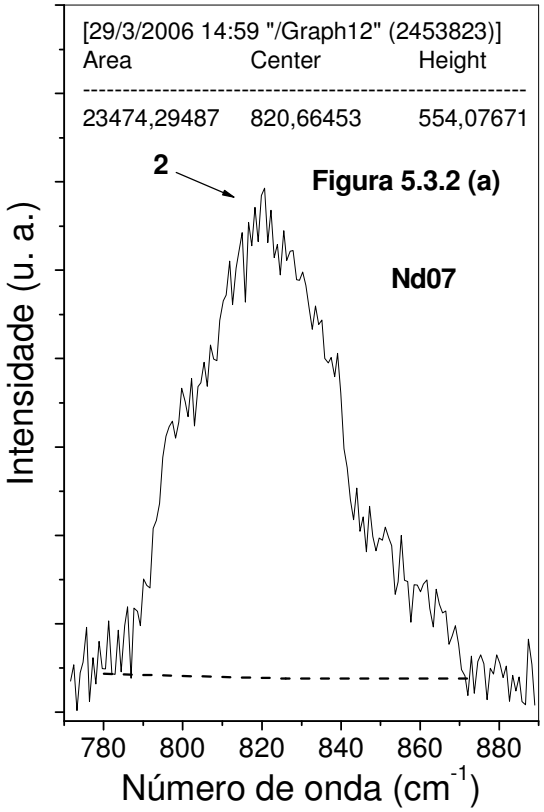


Figura 5.3.3. Espectro de Raman do filme Nd07 (pico 2) da Figura 5.3.2 (a).

Figura 5.3.2	Pico	H-PSS			Nd07			Nd20		
		A/L [(cm.μm)$^{-1}$]	Centro (cm^{-1})	IM/L (μm^{-1})	A/L [(cm.μm)$^{-1}$]	Centro (cm^{-1})	IM/L (μm^{-1})	A/L [(cm.μm)$^{-1}$]	Centro (cm^{-1})	IM/L (μm^{-1})
(a)	1	0		0	4,0	650,9	0,5	1,1	653,1	0,2
(b)	2	27,3	823,7	0,7	29,9	810,2	0,7	15,0	822,6	0,4
	4	69,7	1136,6	3,2	69,1	1142,9	3,5	36,4	1143,9	1,8
	5	16,5	1217,0	0,7	9,8	1211,9	0,4	11,7	1220,5	0,4
(c)	6	1,9	1074,7	0,5	0		0	0		0
(d)	7	34,0	1609,1	3,2	37,5	1609,4	2,7	23,0	1611,3	1,5
(e)	8	0		0	84,4	2923,7	1,7	0		0
	9	0		0	5,7	3077,1	2,4	30,1	3079,8	1,1

Tabela 5.3.2. Parâmetros dos picos dos filmes: H-PSS, Nd07 e Nd20, segundo os espectros da Figura 5.3.2. Notação: A/L = área dividida pela espessura e IM/L = intensidade máxima dividida pela espessura.

5.4. Fotoluminescência no UV-Vis

As medidas de fotoluminescência nos permitem realizar uma análise sobre os mecanismos de recombinação radiativa, complementando o estudo realizado pela absorbância. Nessa parte de nosso trabalho, comparamos os espectros da matriz polimérica pura (H-PSS) com um dos filmes dopados com íons de neodímio (Nd07). A Figura 5.4.1 apresenta os espectros normalizados de emissão dos filmes de H-PSS e de Nd07, em função do comprimento de onda de excitação, sendo este variado de 275 a 400 nm. Essas medidas foram realizadas à temperatura ambiente. A emissão do H-PSS se dá, basicamente, pela excitação do anel aromático presente no monômero do PSS.

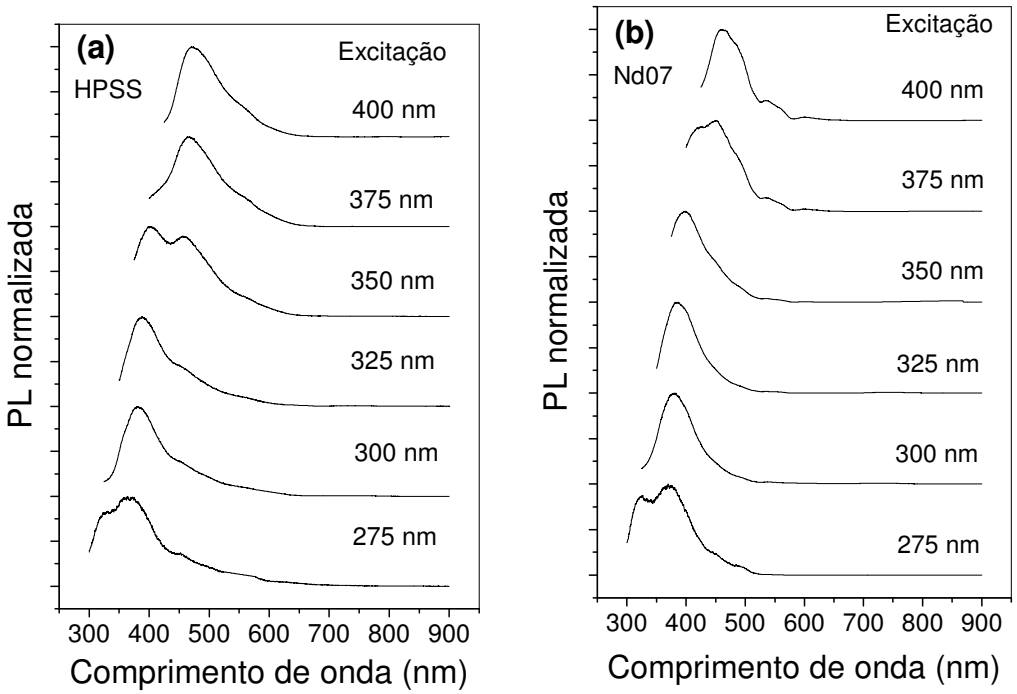


Figura 5.4.1. Espectros de emissão dos filmes de H-PSS (a) e de Nd07 (b) em função do comprimento de onda de excitação, variando-o de 275 a 400 nm.

Tomando como referência os espectros da Figura 5.4.1, elaboramos a Tabela 5.4.1. Essa tabela representa os parâmetros utilizados nos ajustes dos espectros empregando múltiplas gaussianas (equação 5.1.2), de acordo com os cálculos feitos pelo programa Origin. A dopagem do H-PSS com íons Nd^{3+} (filme Nd07) resultou em dois efeitos: um deslocamento para o azul e uma redução, em média, da largura total do pico a meia altura w. Essas mudanças indicam, indiretamente, a incorporação dos íons Nd^{3+} na matriz polimérica.

Excitação (nm)	Parâmetros	H-PSS			Nd07		
		Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 1	Pico 2	Pico 3
275	x_c	329,1	375,1	424,4	317,4	368,0	423,2
	w	78,2	63,8	192,7	30,0	62,0	129,8
	A	43,0	36,9	71,8	22,5	66,1	48,6
300	x_c	378,6	424,8	498,1	377,5	406,9	----
	w	48,7	86,2	139,3	47,8	84,4	----
	A	46,5	33,9	22,8	41,7	37,5	----
325	x_c	385,1	438,0	515,5	380,5	411,7	464,4
	w	47,6	76,9	108,9	42,9	55,3	63,8
	A	49,1	37,4	17,1	40,5	29,2	7,5
350	x_c	395,1	456,9	515,9	392,7	418,1	----
	w	45,8	65,9	111,7	43,1	90,8	----
	A	45,8	56,4	39,4	28,7	58,8	----
375	x_c	459,6	467,0	511,5	405,7	446,4	492,8
	w	158,1	50,0	107,9	28,7	69,8	113,9
	A	50,2	32,5	40,9	11,3	76,9	18,4
400	x_c	461,2	490,2	521,3	461,5	467,6	521,7
	w	35,1	42,8	95,6	53,5	55,2	79,8
	A	24,3	22,5	50,8	35,6	29,4	17,0

Tabela 5.4.1. Tabela com os parâmetros dos modelos de Gauss, calculados pelo programa Origin. Amostras utilizadas: H-PSS e Nd07. A excitação foi variada de 275 nm a 400 nm.

Seguindo a mesma exposição anterior, construímos a Figura 5.4.2. Essa figura apresenta os espectros normalizados de emissão dos filmes de H-PSS e de Nd07 em função do comprimento de onda de excitação, variando-o de 425 a 550 nm, feitos à temperatura ambiente. A escolha da amostra Nd07 foi devido essa ser a mais concentrada de todas (de acordo com a referência(14) e seus resultados prévios) e o intervalo de 425 a 550 nm foi escolhido por estar na região de absorção do neodímio (veja a Figura 5.1.4).

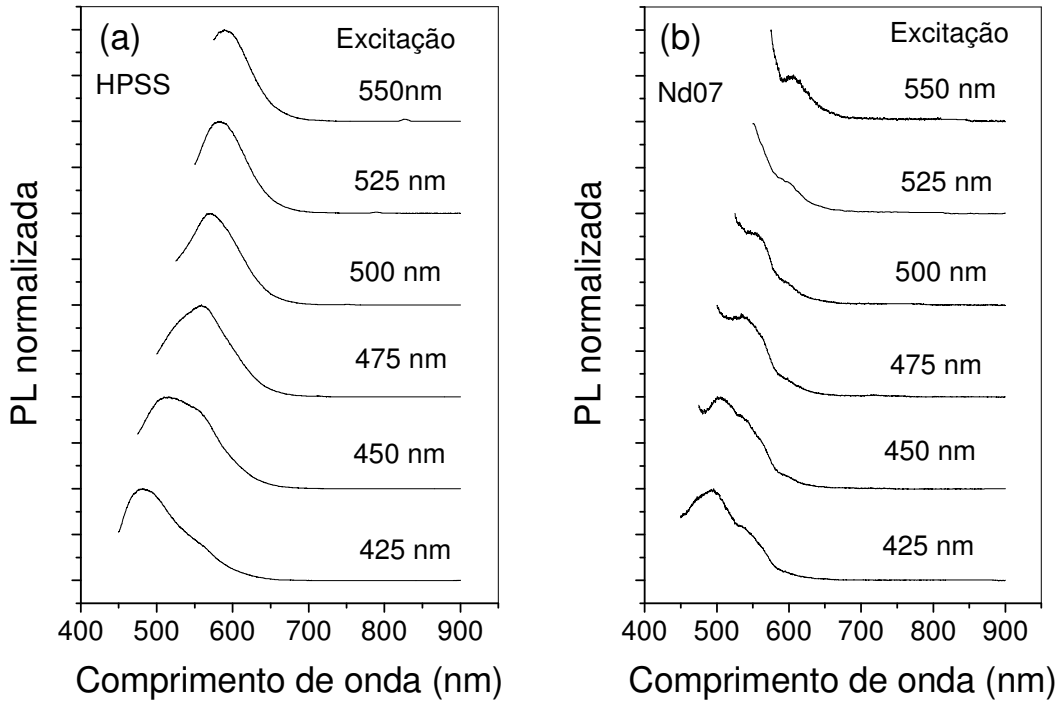


Figura 5.4.2. Espectros de emissão dos filmes de H-PSS (a) e de Nd07 (b) em função do comprimento de onda de excitação, variando-o de 425 a 550 nm.

De modo análogo ao procedimento anterior, tomamos como referência os gráficos da Figura 5.4.2, elaboramos a Tabela 5.4.2. Essa tabela representa, também, os parâmetros utilizados nos ajustes dos espectros, utilizando múltiplas gaussianas. Notamos o mesmo comportamento já visto com os dados da Tabela 5.4.1, ou seja, a dopagem faz com que aconteça um deslocamento para o azul e a redução do parâmetro w. A incorporação dos íons de neodímio contribui para que haja um estreitamento das bandas de emissão.

Excitação (nm)	Parâmetros	H-PSS			Nd07		
		Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 1	Pico 2	Pico 3
425	x_c	475,7	523,8	583,0	462,4	496,5	527,3
	w	52,9	80,4	79,5	52,0	29,1	70,2
	A	49,2	49,4	5,1	44,0	10,8	50,6
450	x_c	506,9	559,7	570,9	484,6	496,0	531,7
	w	66,9	35,7	76,2	98,2	246,1	69,9
	A	74,3	8,5	36,5	87,5	10,2	30,9
475	x_c	532,7	555,6	561,0	463,4	533,6	608,7
	w	104,4	98,6	63,6	42,7	65,0	110,2
	A	38,0	43,0	29,5	114,3	69,4	6,8
500	x_c	517,6	569,4	591,4	507,9	548,8	560,4
	w	111,8	50,9	71,3	54,6	90,1	21,9
	A	41,2	28,0	37,3	50,9	43,7	6,8
525	x_c	574,8	590,2	602,8	495,4	519,8	----
	w	51,7	58,2	76,8	132,9	41,9	----
	A	29,1	26,7	24,0	149,7	42,2	----
550	x_c	579,1	590,6	593,4	401,2	536,3	604,4
	w	78,4	91,4	50,5	477,2	36,4	47,5
	A	30,6	28,1	28,43	60,1	333,3	23,2

Tabela 5.4.2. Tabela com os parâmetros dos modelos de Gauss, calculados pelo programa Origin. Amostras utilizadas: H-PSS e Nd07. A excitação foi variada de 425 a 550 nm.

Com o intuito de podermos analisar melhor os dados das tabelas anteriores fizemos a Figura 5.4.3. Essa figura exibe um gráfico da posição dos picos em função do comprimento de onda de excitação dos filmes de H-PSS e Nd07. Notamos que, em média, o filme H-PSS apresenta picos em maiores comprimentos de onda quando comparados com o filme Nd07, nas posições dos picos 1, 2 e 3. Isso está de acordo com a referência(44) que relata a respeito de polímeros contendo resíduos de PS. A emissão desses polímeros surge devido à interação entre monômeros com a formação de excímeros. Para uma melhor compreensão desse efeito explicaremos o que são excímeros. Essa denominação é empregada em complexos moleculares, nos quais duas moléculas de mesma espécie (dímero) se juntam somente no estado eletrônico excitado. Em geral, os excímeros são formados orientando-se numa configuração na quais seus planos moleculares fiquem paralelos entre si (estrutura tipo sanduíche). A formação dessas espécies segue o esquema abaixo:

a) A molécula X é excitada eletronicamente pela absorção de um fóton de energia hν.

$$X + h\nu \rightarrow X^*$$

b) Forma-se um dímero no estado excitado (excímero).

$$X + X^* \rightarrow (X\text{-}X)^*$$

c) O excímero se dissocia emitindo luz com energia hν´.

$$(X\text{-}X)^* \rightarrow 2X + h\nu'$$

A formação de excímeros depende da concentração e é sempre distinta da emissão das moléculas isoladas. Não é observado por absorção óptica por estarem presentes apenas no estado eletrônico excitado. Os espectros de emissão possuem bandas alargadas e energias menores que as emissões correspondentes às espécies isoladas, além de não apresentar estrutura vibracional. A fotoluminescência desse polímero resulta da emissão de seus agregados devido à interação entre cadeias laterais do PSS, ou seja, entre os anéis aromáticos. O aumento de temperatura favorece a formação de excímeros fazendo com que haja um deslocamento para o vermelho.

A Figura 5.4.4 apresenta as possíveis estruturas planas dos filmes de H-PSS (a) e Nd07 (b). Nessa figura vemos claramente que a amostra de H-PSS apresenta uma distância menor entre seus monômeros que a amostra de Nd07. Esse fato confirma o aumento do comprimento de onda na emissão (redução da energia de ligação) do H-PSS com relação à amostra Nd07.

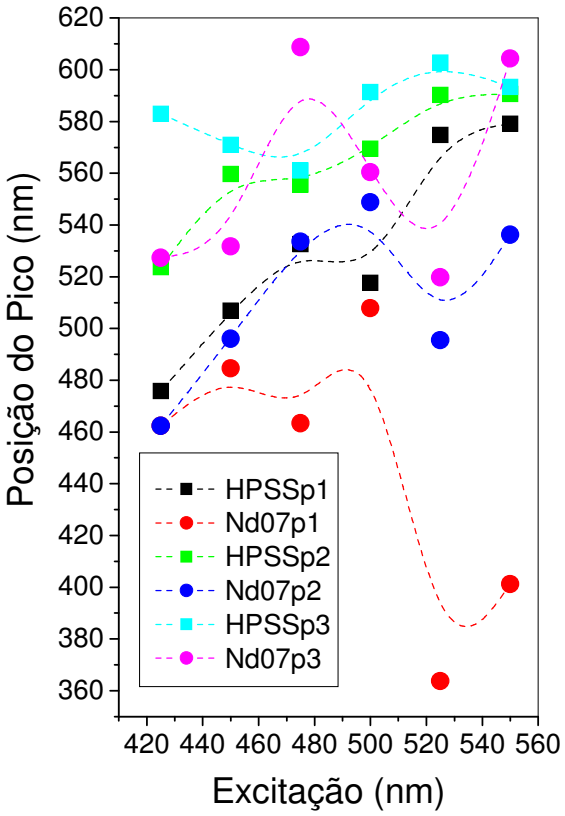


Figura 5.4.3. Gráfico da posição dos picos em função do comprimento de onda de excitação. A notação da legenda mostra os filmes usados (H-PSS e Nd07), sendo que p1, p2 e p3 são, respectivamente, os picos 1, 2 e 3. Esses dados foram extraídos da Tabela 5.4.2.

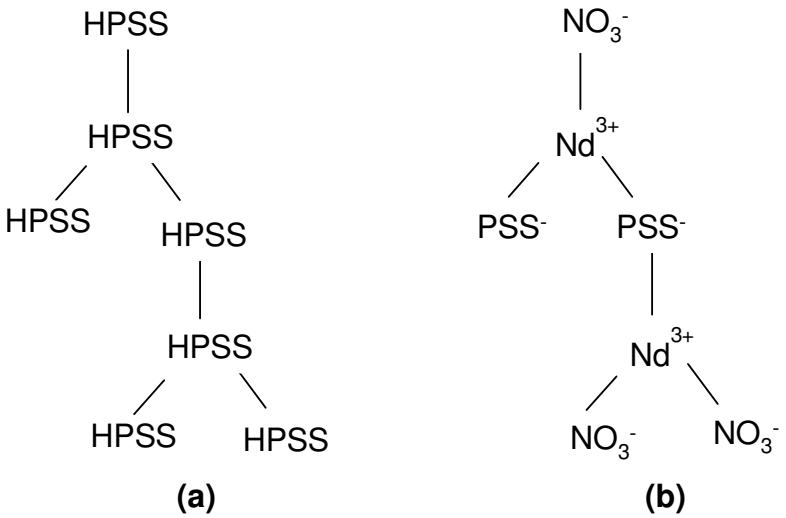


Figura 5.4.4. Possíveis estruturas planas: para o filme de H-PSS (a) e para o filme Nd07 (b).

5.5. Fotoluminescência em função da temperatura

As medidas de fotoluminescência em função da temperatura nos permitem analisar os efeitos dos mecanismos radiativos na estrutura eletrônica do material, complementando o estudo dos filmes feitos por absorção óptica. Sendo assim, nessa parte apresentaremos os espectros de luminescência na região do UV-Vis das amostras utilizando como fonte de excitação um laser de Ar^+, variando o comprimento de onda de excitação e a temperatura. Utilizamos as linhas de 458 e 514 nm como excitação nas medidas e as temperaturas de 10 K e 300 K. Essas excitações foram escolhidas por estarem em bandas de absorção do H-PSS e do neodímio, respectivamente.

A Figura 5.5.1 apresenta os espectros de emissão dos filmes de H-PSS nas temperaturas de 10 K e 300 K, com excitação em 458 nm. A emissão do polímero ocorre na região entre 460 nm e 700 nm. A temperatura praticamente não influencia na forma de linha da emissão. Para 10 K o máximo ocorreu em 519 nm, enquanto que para 300 K o máximo ocorreu em 524 nm, ou seja, há um deslocamento de 5 nm para o vermelho com a elevação da temperatura. A Figura 5.5.2 mostra o espectro de emissão, ajustado com três gaussianas, do filme H-PSS (excitado em 458 nm) para as temperaturas de 10 K (a) e 300 K (b). A Tabela 5.5.1 mostra os parâmetros aplicados por um ajuste gaussiano da Figura 5.5.2, segundo o programa Origin, para o filme H-PSS em 10 K e 300 K. Os centros dos picos se deslocam para o vermelho com o aumento da temperatura, confirmando o deslocamento dos máximos descritos acima. A largura total do pico a meia altura (w) e a área total sob a curva da linha de base (A) praticamente não variam.

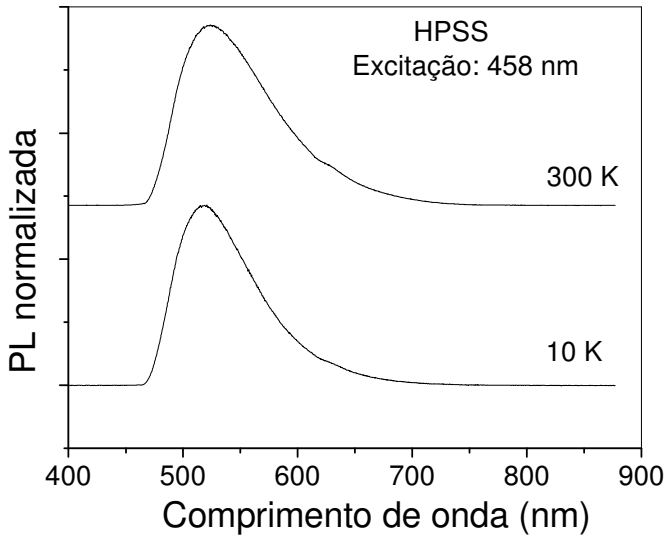


Figura 5.5.1. Espectros de emissão dos filmes de H-PSS para as temperaturas de 10 K e 300 K.

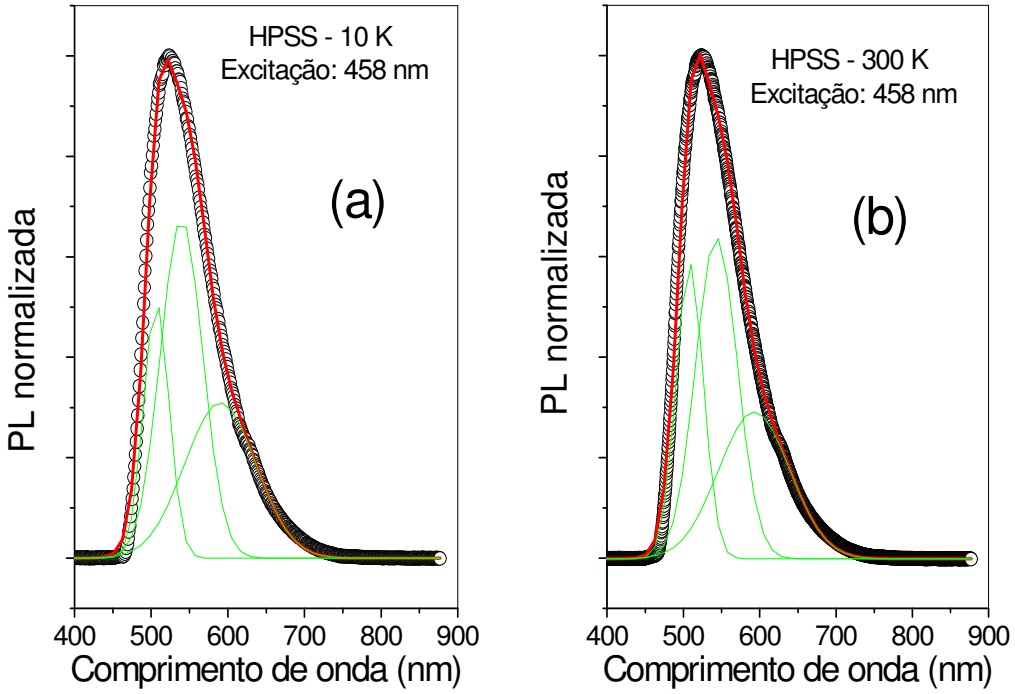


Figura 5.5.2. Espectro de emissão do filme H-PSS, com excitação em 458 nm, para a temperatura de 10 K (a) e 300 K (b). As linhas verdes representam o ajuste com três gaussianas.

Filme	Ajuste	Temperatura	Parâmetros	Pico 1	Pico 2	Pico 3
H-PSS	Gauss	10 K	x_c	506,8	539,6	590,2
			w	33,4	55,2	93,3
			A	21,3	46,7	36,1
		300 K	x_c	508,3	543,3	592,8
			w	35,8	54,5	93,3
			A	26,4	43,7	34,2

Tabela 5.5.1. Parâmetros aplicados pelo ajuste de Gauss, segundo o programa Origin, para o filme H-PSS nas temperaturas de 10 K e 300 K.

A Figura 5.5.3 mostra os espectros de emissão dos filmes H-PSS e Nd03 em função da temperatura para uma excitação de 458 nm. Na Figura 5.5.3 (a) medimos na temperatura de 10 K, enquanto na Figura 5.5.3 (b) medimos na temperatura de 300 K. A emissão, nos dois casos, acontece de 460 até 730 nm. A inclusão de íons Nd^{3+} altera significativamente a forma de linha dos espectros de emissão. Na Figura 5.1.4 podemos ver que o filme Nd07 possui absorções em 511, 522 e 578 nm. Essas absorções dos íons Nd^{3+} contribuem para que ocorra uma redução da intensidade de emissão do filme Nd03 nos mesmos comprimentos de onda de absorção do filme Nd07, gerando os vales 1, 2 e 3, respectivamente. Esse efeito é mais uma evidência da incorporação dos íons de neodímio na matriz de PSS.

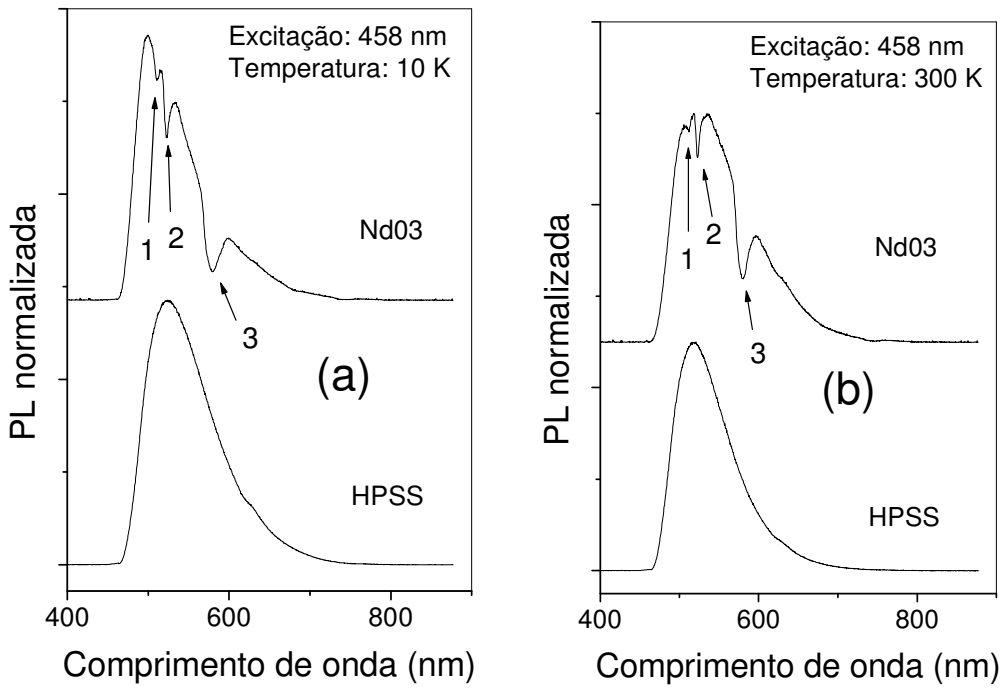


Figura 5.5.3. Espectros de emissão dos filmes H-PSS e Nd03. (a) Temperatura de 10 K. (b) Temperatura de 300 K.

A Figura 5.5.4 apresenta os espectros de emissão dos filmes Nd03, Nd05, Nd07, Nd09, Nd11 e Nd13 excitados a 458 nm para a temperatura ambiente. A variação da concentração molar dos íons Nd^{3+} nos filmes não modifica a forma de linha da emissão.

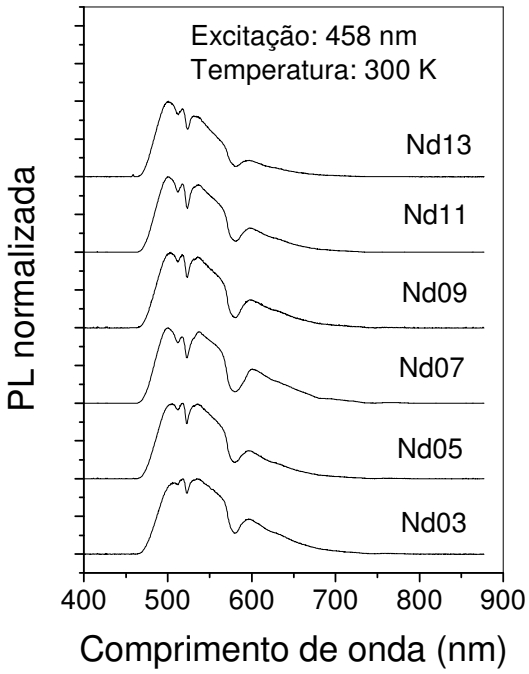


Figura 5.5.4. Espectros de emissão dos filmes Nd03, Nd05, Nd07, Nd09, Nd11 e Nd13 para a temperatura de 300 K.

Nessa parte continuamos o estudo dos espectros de emissão de nossos filmes, porém utilizando a linha 514 nm do laser de Ar^{+} como fonte de excitação. Essa linha de excitação se encontra em uma banda de absorção do íon Nd^{3+}, conforme já havia sido dito. A Figura 5.5.5 indica os espectros de emissão do filme H-PSS para as temperaturas de 10 K e 300 K. A faixa de emissão varia de 535 a 800 nm. A emissão máxima ocorre em 574 nm para 10 K e 580 nm para 300 K. Houve um pequeno deslocamento de 6 nm para o vermelho com o aumento da temperatura. Observamos que a forma de linha do gráfico se manteve, embora tenha havido um estreitamento das larguras das bandas com a redução da temperatura. A Figura 5.5.6 mostra os espectros de emissão do filme H-PSS, excitado em 514 nm, ajustados por uma função multi-gaussiana, para as temperaturas de 10 K e 300 K. Para uma melhor análise dessa figura apresentamos a Tabela 5.5.2, nela estão presentes os parâmetros obtidos do ajuste feito pela Figura 5.5.6. O aumento da temperatura no filme H-PSS ocasionou um deslocamento para o vermelho e um aumento dos parâmetros w e A. Esses resultados confirmam nossas afirmações anteriores. A elevação da temperatura torna o sistema mais desordenado,

indicando um aumento da quantidade dos níveis de decaimento radiativo em função do alargamento das bandas.

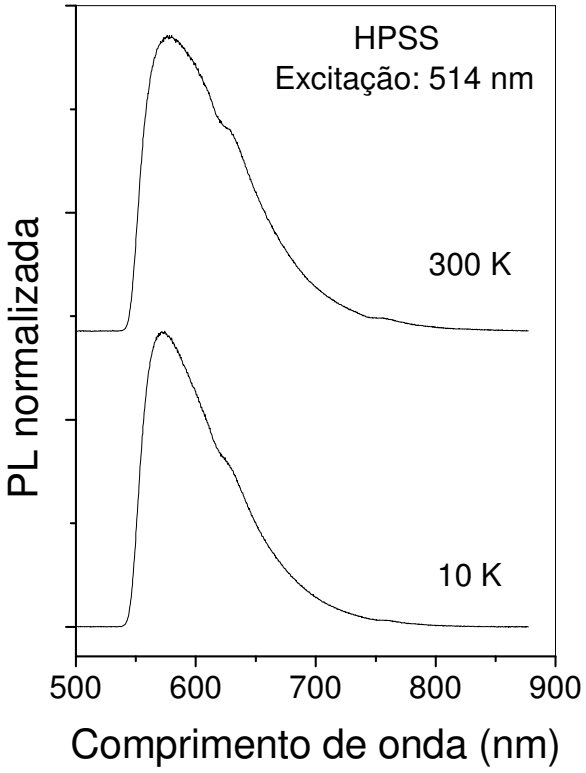


Figura 5.5.5. Espectros de emissão do filme H-PSS para as temperaturas de 10 K e 300 K.

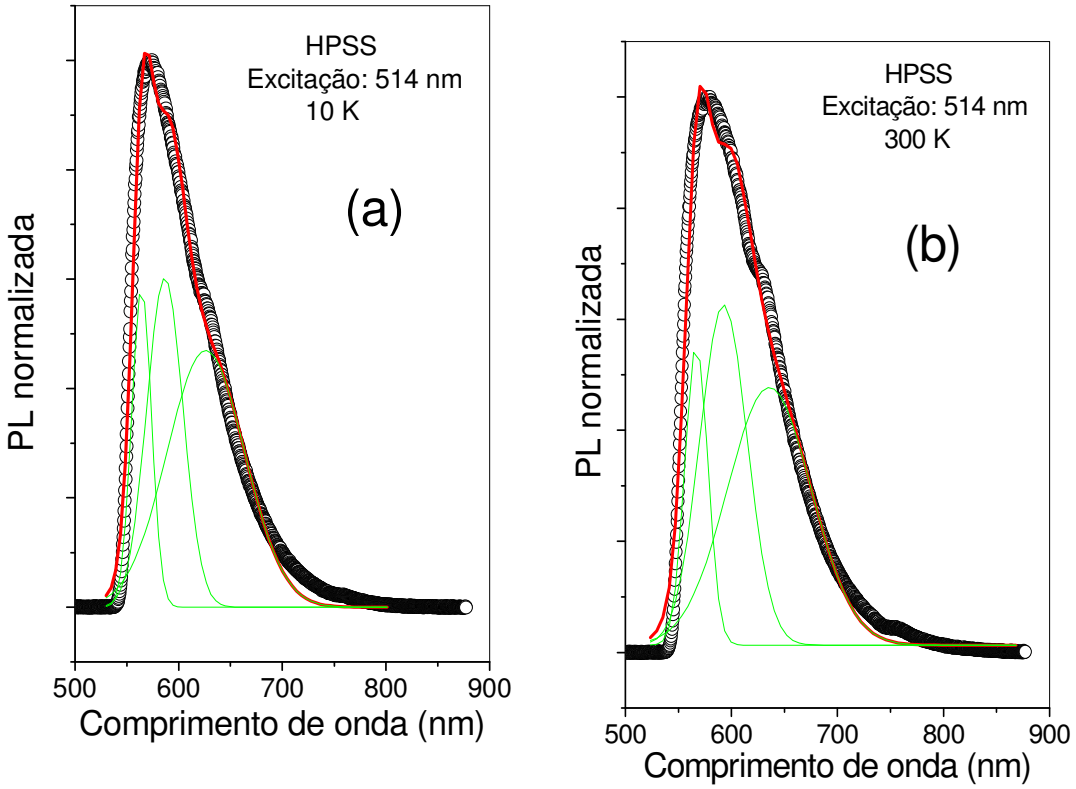


Figura 5.5.6. Espectro de emissão do filme H-PSS, excitado em 514 nm, para as temperaturas de (a) 10 K e (b) 300 K. As linhas verdes representam o ajuste com três gaussianas.

Filme	Modelo	Temperatura	Parâmetros	Pico 1	Pico 2	Pico 3
H-PSS	Gauss	10 K	x_c	564,2	586,7	626,2
			w	19,0	35,1	74,7
			A	13,9	26,5	43,9
		300 K	x_c	566,9	592,6	635,8
			w	21,8	44,7	79,0
			A	14,7	34,4	45,9

Tabela 5.5.2. Parâmetros obtidos do ajuste dos dados de emissão, usando uma função multi-gaussiana de acordo com o programa Origin, para o filme H-PSS às temperaturas de 10 K e 300 K.

A Figura 5.5.7 apresenta os espectros de emissão dos filmes H-PSS e Nd03, excitados em 514 nm. Com base nessa figura, temos em (a) o espectro para a temperatura de 10 K e em (b) o espectro para a temperatura de 300 K. A emissão surge de 540 nm a 800 nm. O neodímio possui bandas de absorção em 580, 630, 680, 740 e 795 nm (veja a Figura 5.1.4). Esse efeito contribui para que ocorra uma redução da intensidade de emissão do filme Nd03 nesses comprimentos de onda, segundo a Figura 5.5.7 (a) (veja os vales 1, 2, 3, 4 e 5). O mesmo ocorre na Figura 5.5.7 (b), porém o vale 3 é menos perceptível (680 nm), indicando

que essa banda é menos sensível com o aumento da temperatura. Novamente confirmamos a incorporação dos íons Nd^{3+} na matriz de PSS.

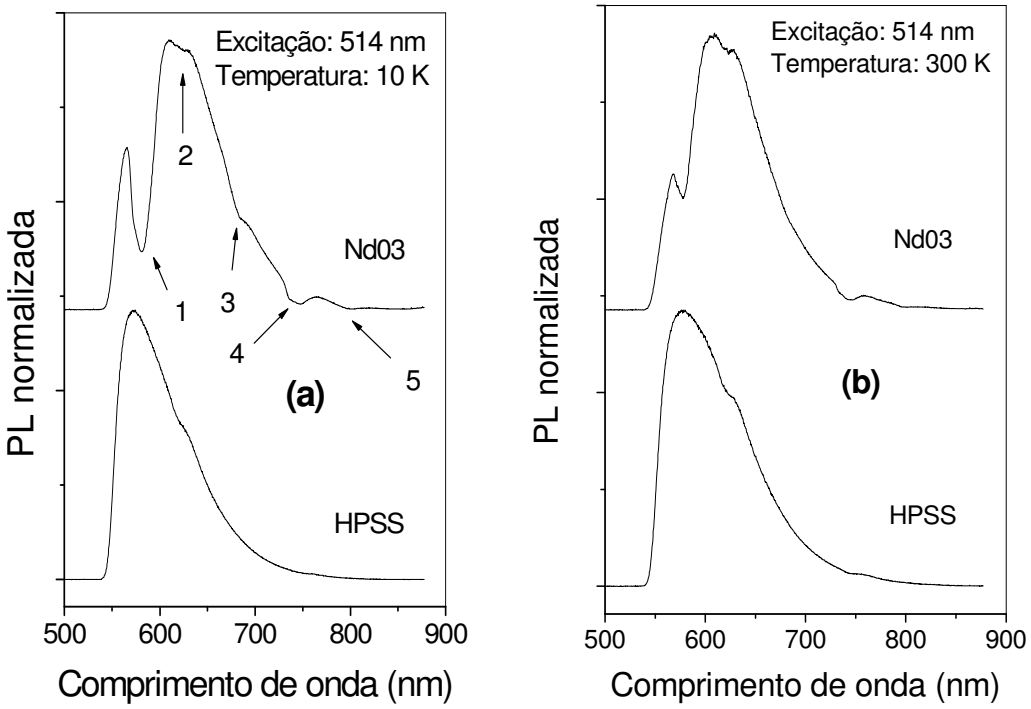


Figura 5.5.7. Espectros de emissão dos filmes H-PSS e Nd03. (a) Temperatura de 10 K. (b) Temperatura de 300 K.

A Figura 5.5.8 apresenta os espectros de emissão dos filmes Nd03, Nd05, Nd07, Nd09, Nd11 e Nd13 para a temperatura de 300 K. Concluímos que, como na situação da Figura 5.5.4, a variação da concentração molar dos íons Nd^{3+} nos filmes não altera a forma de linha de emissão.

Podem-se construir dispositivos fotônicos com esses filmes. A excitação em 514 nm, lembrando que se localiza numa banda de absorção do neodímio, favorece a emissão na região próxima de 610 nm (alaranjado). A excitação em 458 nm, que está na banda de absorção do H-PSS, favorece a emissão numa região em torno de 520 nm (verde). O estudo dos espectros de emissão desenvolvido em nosso trabalho é novo. Ainda não foi relatado pela literatura.

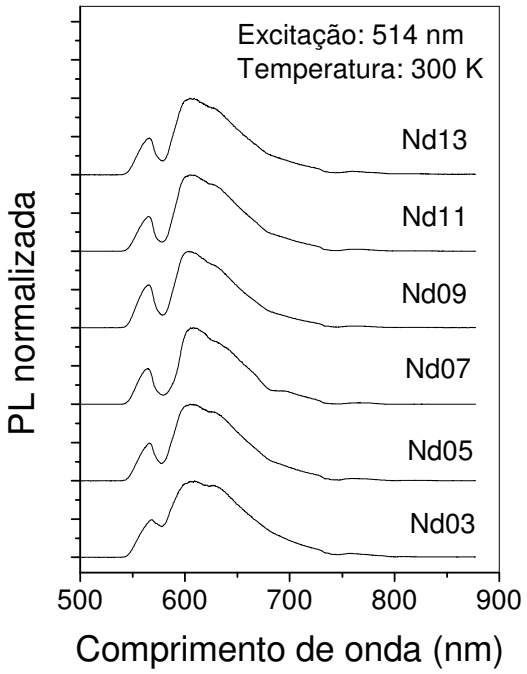


Figura 5.5.8. Espectros de emissão dos filmes Nd03, Nd05, Nd07, Nd09, Nd11 e Nd13 para a temperatura de 300 K.

5.6. Excitação Seletiva

As medidas de excitação seletiva nos permitem estudar os mecanismos de relaxação de energia nos processos radiativos. A Figura 5.6.1 apresenta os espectros de excitação dos filmes H-PSS e Nd07. Como podemos ver nessa figura, utilizamos os seguintes comprimentos de onda de detecção (λ_D): (a) 400, 425, 450 e 475 nm; (b) 500, 525 e 550 nm; (c) 575, 600, 625 e 650 nm. Os intervalos de excitação iniciavam em 200 nm e terminavam em λ_D – 25 nm. Variando λ_D de 400 até 500 nm, notamos que houve uma superposição das bandas de excitação dos filmes H-PSS e Nd07, ou seja, isso indica que ambos possuem os mesmos tipos de mecanismos de recombinação. Para λ_D valores superiores a 500 nm, as bandas do filme Nd07 se tornam mais largas e menos definidas. Quando λ_D variou de 525 até 575 nm, ocorreu um deslocamento da banda da amostra Nd07 para o azul. O motivo desse deslocamento é porque se localiza na região de absorção do neodímio, em torno de 520 e 580 nm (veja a Figura 5.1.4), ocasionando uma diminuição da intensidade de excitação.

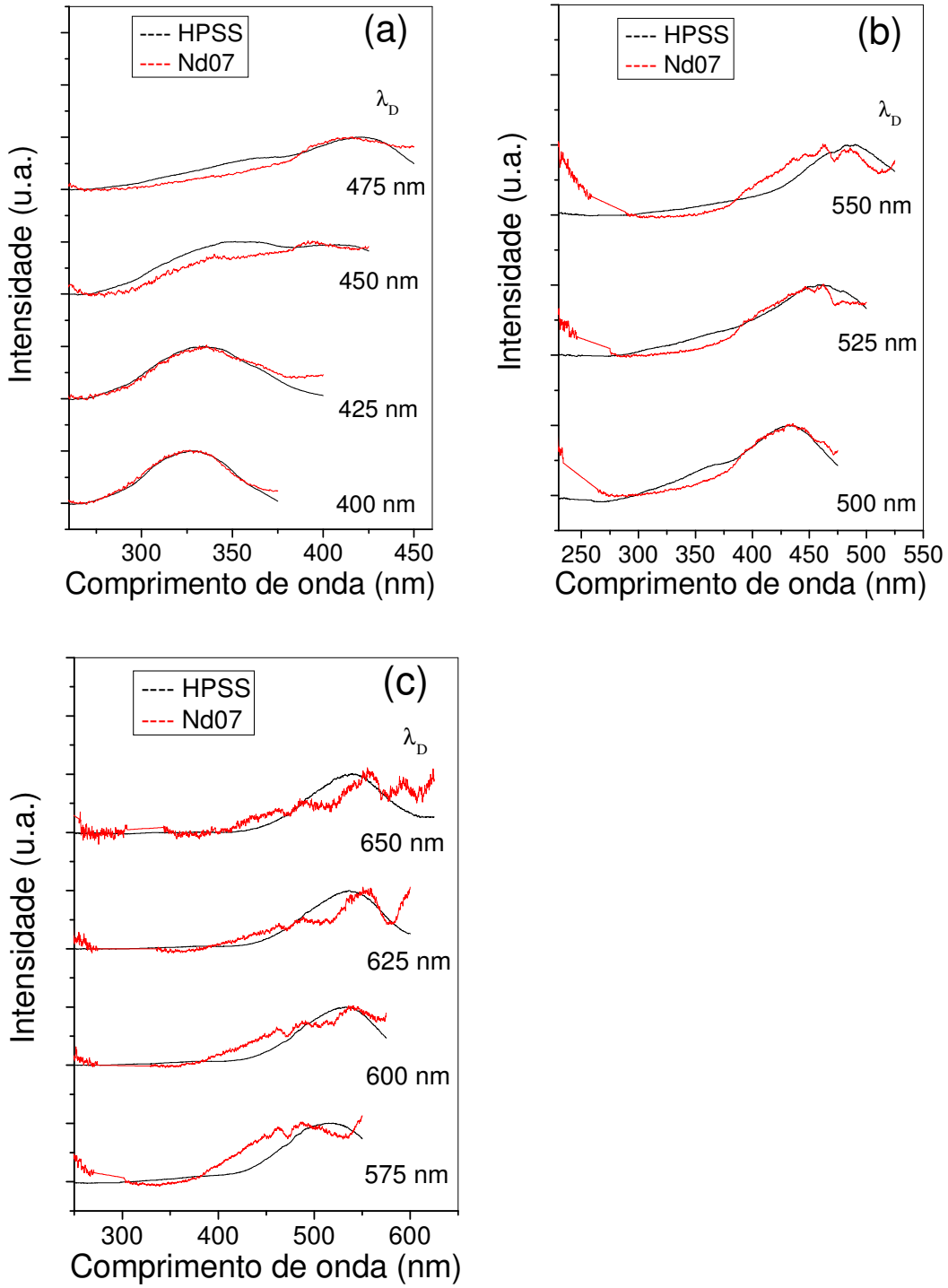


Figura 5.6.1. Espectros de excitação dos filmes H-PSS e Nd07. Comprimentos de onda de detecção aplicados (λ_D): (a) 400, 425, 450 e 475 nm; (b) 500, 525 e 550 nm; (c) 575, 600, 625 e 650 nm.

5.7. Fotoluminescência no infravermelho

As medidas de fotoluminescência no infravermelho permitem o estudo da recombinação radiativa, complementando a pesquisa do espectro de absorção nessa região. Todas as medidas realizadas, nessa parte do trabalho, foram feitas à temperatura ambiente e os filmes excitados em 514 nm. O intervalo medido da emissão foi de 800 a 1550 nm.

A Figura 5.7.1 apresenta os espectros de emissão no infravermelho dos filmes Nd07 (a) e do NdCl07 (b). Os pontos 1, 2 e 3, representam as transições dos íons Nd^{3+}. As formas de linha de emissão dos dois filmes são semelhantes, embora a transição 2 para a amostra Nd07 seja mais larga. Essa diferença se deve ao desdobramento da transição 2 do íon Nd^{3+} do campo ligante no qual ele está inserido. A Figura 5.7.2 apresenta um diagrama de energia com as transições dos íons de neodímio com relação à amostra Nd07. A Tabela 5.7.1 mostra as transições e suas razões para as amostras Nd07, NdCl07 e o vidro CASM com 1% de Nd_2O_3(2). O filme NdCl07 apresenta as maiores intensidades para as razões de intensidades. O filme Nd07 se mostrou superior ao vidro CASM. O filme Nd07 teve um deslocamento em suas transições, em torno de 22 nm, para o vermelho com relação ao filme NdCl07. A Figura 5.7.3 mostra esse fato.

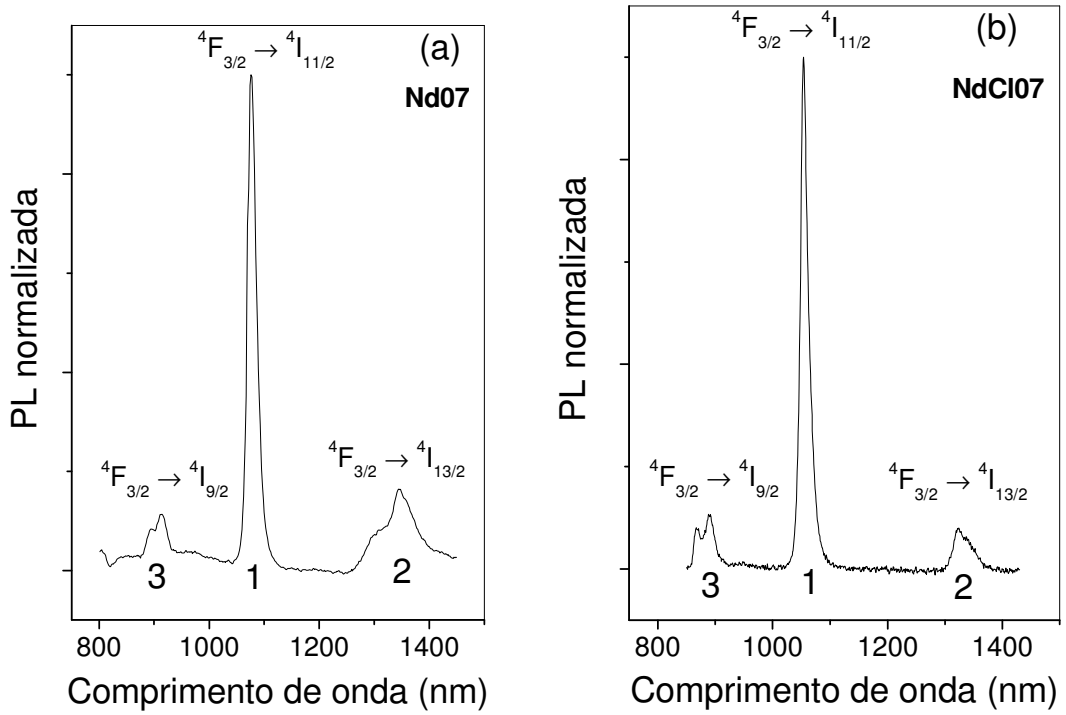


Figura 5.7.1. Espectros de emissão no infravermelho dos filmes Nd07 (a) e do NdCl07 (b). Os pontos 1, 2 e 3, representam as transições dos íons de neodímio.

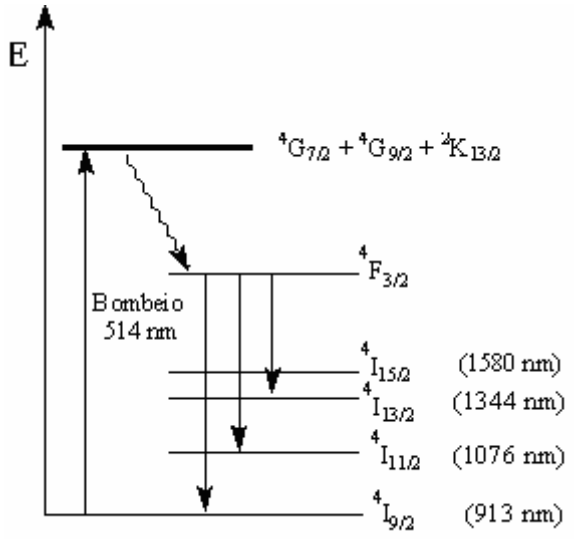


Figura 5.7.2. Diagrama de energia para transições no infravermelho dos íons Nd^{3+} referentes ao filme Nd07.

Filme	Transição 3 (nm)	Transição 1 (nm)	Transição 2 (nm)	I_1 / I_2	I_1 / I_3
Nd07	913	1076	1344	8,8	6,1
NdCl07	890	1054	1324	12,5	9,3
Vidro CASM	920	1076	1350	7,6	1,9

Tabela 5.7.1. Transições e suas razões de intensidades (I_1/I_2 e I_1/I_3) para as amostras Nd07, NdCl07 e o vidro CASM.

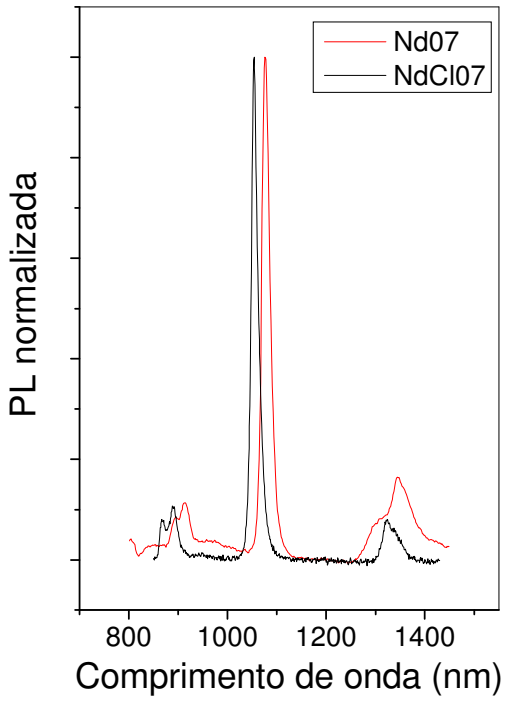


Figura 5.7.3. Espectros de emissão no infravermelho dos filmes Nd07 e do NdCl07.

Dada à importância da emissão em 1076 nm em dispositivos lasers construímos a Tabela 5.7.2. Essa tabela indica os valores da área integrada (S) em 1076 nm, da absorbância (Abs) em 514,32 nm e da relação entre as grandezas: área integrada em 1076 nm e potência de absorbância (P_{Abs}), também em 514,32 nm. As amostras utilizadas foram Nd03, Nd05, Nd07, Nd09, Nd11, Nd13, Nd15 e Nd20. A equação (5.7.1) mostra a definição da potência de absorbância. A partir da Tabela 5.7.2 construímos a Figura 5.7.4, sendo que essa representa aproximadamente a eficiência quântica de emissão relativa do neodímio, em função da concentração dos filmes em mol/L. A eficiência média é da ordem de 65%, não depende da concentração e indica uma baixa interação entre os íons Nd^{3+}.

Filmes	Nd03	Nd05	Nd07	Nd09	Nd11	Nd13	Nd15	Nd20
Área Integrada (S) em 1076 nm	21,78	22,48	22,89	22,74	22,70	23,39	22,34	23,42
Absorbância (Abs) em 514,32 nm	0,23	0,22	0,17	0,25	0,16	0,20	0,15	0,21
S / P_{Abs}	52,9	56,5	70,6	51,9	73,6	63,3	76,4	61,1

Tabela 5.7.2. Tabela com os valores da área integrada (S) em 1076 nm, da absorbância (Abs) em 514,32 nm e da relação entre as grandezas: área integrada em 1076 nm e potência de absorbância (P_{Abs}). Os filmes medidos foram: Nd03, Nd05, Nd07, Nd09, Nd11, Nd13, Nd15 e Nd20.

$$P_{Abs} = 1 - \exp(-2{,}303.Abs) \quad (5.7.1)$$

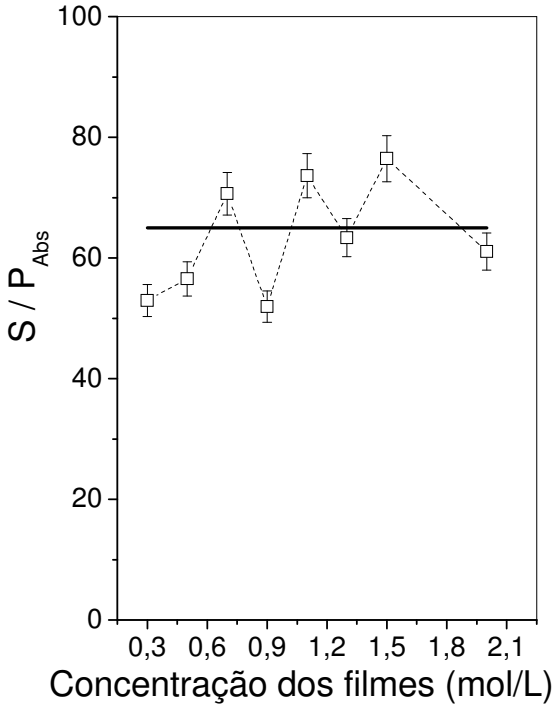


Figura 5.7.4. Gráfico da relação entre a área integrada (S) em 1076 nm e a potência absorvida em 514,32 nm, em função da concentração molar dos filmes.

A Figura 5.7.5 apresenta os espectros de emissão no infravermelho dos filmes Nd03, Nd05, Nd07, Nd09, Nd11, Nd13, Nd15 e Nd20. Podemos ver a semelhança entre suas formas de linha, indicando que a concentração dos filmes não influencia nesse processo.

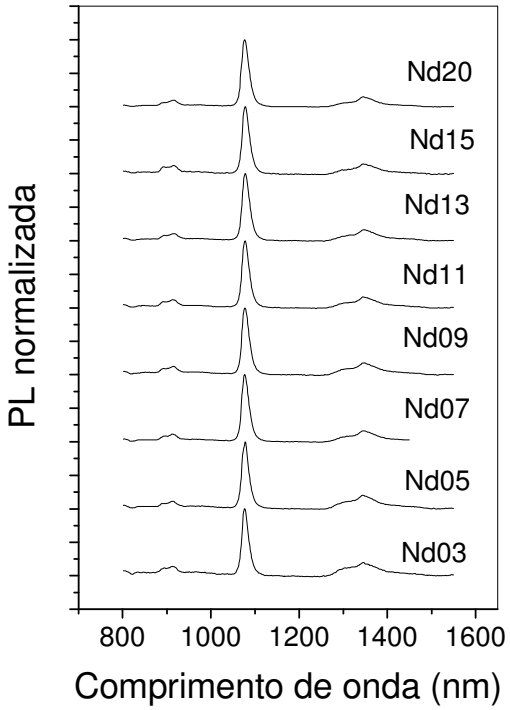


Figura 5.7.5. Espectros de emissão no infravermelho dos filmes Nd03, Nd05, Nd07, Nd09, Nd11, Nd13, Nd15 e Nd20.

5.8. Análise de Judd-Ofelt

A teoria de Judd-Ofelt permite avaliar o efeito da matriz PSS em relação às emissões no infravermelho dos íons Nd^{3+}, visando possíveis aplicações em dispositivos ópticos. Nesta etapa do trabalho foram obtidos os parâmetros espectroscópicos dos íons de neodímio e os comparamos com outros parâmetros da literatura.

Para determinar os parâmetros de Judd-Ofelt foi utilizada a equação (3.2.85). A Tabela 5.8.1 mostra os valores dos parâmetros para o filme Nd11 e de outras amostras selecionadas de algumas referências. Segundo a referência (49), o parâmetro Ω_2 indica a assimetria das ligações ao redor do sítio do cátion Nd^{3+}. Esse parâmetro também fornece informações a respeito da dependência da covalência entre os cátions TR e seus respectivos ânions. Quando as transições via dipolo magnético predominam sobre as transições via dipolo elétrico, ocorre uma maior simetria dos campos ligantes dos íons Nd^{3+} e com isso diminui o valor do parâmetro Ω_2. Conseqüentemente, mais centro-simétrico se localiza o sítio do cátion e mais iônica se torna à ligação química com os ânions desse(50). O filme Nd11 possui o terceiro menor valor de todos, menor do que as amostras de Nd:YAG e POF(51). Algumas bandas para bombeamento via laser do Nd^{3+} e importantes transições de absorção dependem bastante de Ω_2, tal como a transição de absorção hipersensiva $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2}$. Essa banda é importante para a excitação de íons de neodímio em muitas matrizes(52).

Para os íons de neodímio, os elementos da matriz $\left\langle {}^4F_{3/2} \middle\| U^{(2)} \middle\| {}^4I_J \right\rangle$ são iguais a zero. Isso significa que as emissões do infravermelho próximo são governadas unicamente pelos parâmetros Ω_4 e Ω_6. Considerando isso, Jacobs e Weber introduziram o fator de qualidade espectroscópica (X), definido como $X = \Omega_4 / \Omega_6$(53). A relação entre o parâmetro X e as transições $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ e $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ é dada por:

a) $\Omega_4 / \Omega_6 \geq 1$: predomínio da transição $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$.
b) $\Omega_4 / \Omega_6 \leq 1$: predomínio da transição $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$.

O filme Nd11 possui o segundo menor valor de X, perdendo apenas para a amostra POF. Como o valor de X é menor que um, prevalece à transição $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$. O mesmo acontece com as amostras PMMA + $Nd(DBM)_3Phen$, HEMA + Nd^{3+}, $ZBLAN^+$ e Nd:YAG. Nas amostras restantes predominam a transição $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$. Conforme foi visto na parte de

fotoluminescência no infravermelho (Figura 5.7.1), ocorre o domínio da transição $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ em 1076 nm. Esse fato é confirmado pelo valor de X do filme Nd11.

Amostra	Ω_2 (10^{-20} cm^2)	Ω_4 (10^{-20} cm^2)	Ω_6 (10^{-20} cm^2)	$X=\Omega_4/\Omega_6$	Ref.
PMMA + NOCA	2,11	3,78	2,61	1,45	(13)
PMMA + $Nd(DBM)_3Phen$	38	3,58	4,71	0,76	(54)
HEMA + Nd^{3+}	7,78	4,26	7,19	0,59	(55)
POF + Nd^{3+}	0,83	1,64	4,04	0,41	(51)
$ZBLAN^+$	2,66	3,05	4,08	0,75	(56)
Nd:YAG	0,20	3,30	5,00	0,66	(57)
NdCl07	3,0	10,5	10,5	1,00	(14)
Nd11	1,1	20	38	0,53	-----

Tabela 5.8.1. Parâmetros de Judd-Ofelt para o filme Nd11 e para outras amostras.

A Tabela 5.8.2 apresenta os parâmetros espectroscópicos do filme Nd11 e de outras matrizes dopado com íons de neodímio. Esses parâmetros são: o comprimento de onda (λ), a probabilidade de transição radiativa (A), a razão de ramificação (β), a seção eficaz de emissão (σ) e o tempo de vida radiativo calculado (τ_0). Para isso foram usadas as equações (3.2.73), (3.2.89), (3.2.91) e (3.2.88). A probabilidade de transição para a transição $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ do filme Nd11 está entre as três maiores. Isso corrobora com o valor de X, para esse filme, que é o segundo menor valor (X = 0,53). O tempo de vida radiativo dos filmes Nd11, NdCl07 e POF + Nd^{3+} são praticamente os mesmos. Podemos concluir que o filme Nd07 é um candidato promissor para ser usado em dispositivos ópticos.

Amostra	Transição $^4F_{3/2}$ para	λ (nm)	A (s^{-1})	β (%)	σ (10^{-20} cm^2)	τ_0 (ms)	Ref.
PMMA + NOCA	$^4I_{9/2}$	900	736	46,5		0,632	(13)
	$^4I_{11/2}$	1060	713	45,1			
	$^4I_{13/2}$	1300	133	8			
PMMA + $Nd(DBM)_3Phen$	$^4I_{9/2}$	919	755	38,1	0,667	0,505	(54)
	$^4I_{11/2}$	1090	1009	51,0	1,87		
	$^4I_{13/2}$	1357	215	10,9	0,926		
HEMA + Nd^{3+}	$^4I_{9/2}$	885	48,69	42,1		8,6	(55)
	$^4I_{11/2}$	1062	56,52	48,9			
	$^4I_{13/2}$	1350	9,96	0,04			
POF + Nd^{3+}	$^4I_{9/2}$		1900	32,8		0,173	(51)
	$^4I_{11/2}$	1055	2643	46,5	1,21		
	$^4I_{13/2}$	1324	545	9,6	0,32		
ZBLAN	$^4I_{9/2}$		782	39,1		0,499	(56)
	$^4I_{11/2}$	1065	1009	50,4	2,9		
	$^4I_{13/2}$		200	10,0			
Nd:YAG	$^4I_{9/2}$		1420	37,2		0,259	(57)
	$^4I_{11/2}$	1064	1940	51,4	~ 10		
	$^4I_{13/2}$		494	10,9			
NdCl07	$^4I_{9/2}$	892	2489	43,8	0,26	0,176	(14)
	$^4I_{11/2}$	1060	2643	46,5	1,21		
	$^4I_{13/2}$	1324	545	9,6	0,32		
Nd11	$^4I_{9/2}$	914	3500	61,8	0,10	0,177	-----
	$^4I_{11/2}$	1077	1970	34,8	0,64		
	$^4I_{13/2}$	1344	191	3,4	0,0082		

Tabela 5.8.2. Parâmetros espectroscópicos na região do infravermelho de matrizes dopadas com íons Nd^{3+}: comprimento de onda (λ), probabilidade de transição radiativa (A), razão de ramificação (β), seção de choque eficaz de emissão (σ) e tempo de vida radiativo calculado (τ_0).

Capítulo

6

Propriedades Ópticas do Poliestireno Sulfonado dopado com Íons de Neodímio

Conclusões

6. Conclusões

Nesse trabalho apresentamos o estudo da síntese e das propriedades ópticas dos filmes de poliestireno sulfonado dopados com íons de neodímio, empregando como dopante o nitrato de neodímio. A rota de síntese proposta para a preparação dos filmes possibilitou um baixo custo operacional. Além disso, essa rota que utiliza o poliestireno sulfonado como matriz possibilita, provavelmente, a utilização de qualquer outro dopante que contenha íons TR, devido ao fato desses íons possuírem propriedades químicas semelhantes.

Segundo a referência(14), a incorporação máxima de íons de neodímio na matriz, conseguida na síntese dos filmes, atingiu o valor aproximado de 14%. Os espectros de absorção na região UV-Vis-NIR dos filmes Nd-PSS apresentaram as mesmas bandas características para os íons Nd^{3+} em solução aquosa. Os espectros de FTIR alargaram-se de modo significativo em relação ao espectro de poliestireno sulfonado, devido à interação entre os grupos sulfônicos do H-PSS e os íons Nd^{3+} na formação do complexo. Esses espectros apresentaram uma notável modificação na forma de linha do filme Nd-PSS na região abaixo de 1400 cm^{-1}, sendo essa ocasionada pela vibração da ligação N-O. Esse fato indica a presença do grupo nitrato ao complexo. Além disso, esse espectro indica que o filme Nd07 é o mais concentrado. Os filmes medidos por espectroscopia Raman apresentaram a mesma intensidade e localização dos picos, independentemente da região de incidência do laser. A análise desses espectros demonstra a superposição das bandas de: estiramento da ligação S-O, estiramento assimétrico do nitrato e a dobra fora do plano da ligação N-O. Esse fato comprova a dopagem do H-PSS e que o filme Nd07 (contendo a solução precursora de neodímio 0,7 mol/L) é o mais concentrado. Os espectros de luminescência no UV-Vis mostraram que quando se dopa a matriz polimérica H-PSS ocorre um deslocamento para o azul. Esse deslocamento indica, indiretamente, a incorporação dos íons Nd^{3+} na matriz polimérica. A interpretação dos dados obtidos desses espectros, através do diagrama da excitação em função da posição dos picos, permitiu verificar que o filme H-PSS possui comprimentos de onda maiores que os do filme Nd07, estando de acordo com a referência(44). Os espectros de luminescência com excitações em 458 nm e em 514 nm mostram que as emissões ocorrem predominantemente em 520 nm (verde) e em 610 nm (alaranjado), respectivamente. A banda de excitação de 458 nm se localiza numa banda de absorção do H-PSS, enquanto que a banda de excitação de 514 nm se encontra numa banda de absorção do íon Nd^{3+}. Os espectros de excitação seletiva mostram que há uma superposição

das bandas de excitação do H-PSS com o Nd-PSS, quando o comprimento de onda de excitação varia de 400 até 500 nm. Acima de 500 nm, as bandas do NdPSS se alargam e ficam mais definidas. Em comparação com a literatura, os filmes de Nd-PSS apresentam uma intensa transição em 795 nm (transição radiativa $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$) e uma forte emissão no infravermelho em 1076 nm (transição radiativa $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$). A eficiência média foi estimada em 65%, não dependendo da concentração e indicando uma baixa interação entre os íons Nd^{3+}. Em nenhum caso foi observada alguma dependência com a concentração em todos os espectros realizados. O fator de qualidade espectroscópica do filme Nd11, obtido pelos parâmetros de Judd-Ofelt, indica que ocorre o domínio da transição $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ em 1076 nm, corrobando com os resultados das medidas feitas via fotoluminescência e infravermelho. Esse fato confirma que o filme Nd11 é um ótimo candidato para ser usado em dispositivos ópticos.

Propriedades Ópticas do Poliestireno Sulfonado dopado com Íons de Neodímio

Referências

REFERÊNCIAS

1. WANG, H.; QIAN, G.; ZHANG, J.; LUO, Y.; WANG, Z.; WANG, M. Luminescent properties of neodymium organic complexes and as-doped organically modified silicate films. **Thin Solid Films**. Amsterdam, v. 479, p. 216-222, May 2005. Disponível em: <http://www.periodicos.capes.gov.br>. Acesso em: 31 maio 2006.

2. PERCORARO, E. **Estudo Espectroscópico de Vidros a Base de Aluminato de Cálcio Dopados com Nd^{3+} e de Vidros a Base de Fluoreto de Chumbo Dopados com Pr^{3+} e Pr^{3+}/Yr^{3+}**. 1999. 153 f. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais)-Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1999.

3. RONDA, C.; JUSTEL, T.; NIKOL, H. New developments in the field of luminescent materials for lighting and displays. **Angewandte Chemie-International**. Berlin, v. 22, p. 3085-3103, 1998. Disponível em: <http://www.periodicos.capes.gov.br/portugues/index.jsp>. Acesso em: 31 maio 2006.

4. LESKELÃ, M. Rare earths in electroluminescent and field emission display phosphors. **Journal of Alloys and Compounds**. Amsterdam, v. 275-277, p. 702-708, July 1998. Disponível em: < http://www.periodicos.capes.gov.br>. Acesso em: 04 junho 2006.

5. MOELER, T. **The Chemistry of the Lanthanides**. New York: Reinhold, 1963.

6. HÜFNER, S. **Optical spectra of transparent Rare Earth compounds**. 2. ed. New York: Academic Press, 1978.

7. SLOOFF, L. H.; POLMAN, A.; CACIALLI, F.; FRIEND, R. H.; HEBBINK, G. A.; VAN VEGGEL, F. C. J. M.; REINHOUDT, D. N. Near-infrared electroluminescence of polymer light-emitting diodes doped with a lissamine-sensitized Nd^{3+} complex. **Applied Physics Letters**. Melville, v. 15, n. 78, p. 2122-2124, Apr. 2001. Disponível em: <http://www.periodicos.capes.gov.br>. Acesso em: 01 jun. 2006.

8. SLOOFF, L. H.; POLMAN, A.; KLINK, S. I.; HEBBINK, G. A.; GRAVE, L.; VAN VEGGEL, F. C. J. M.; REINHOUDT, D. N.; HOFSTRAAT, J. W. Optical properties of lissamine functionalized Nd^{3+} complexes in polymer waveguides and solution**. Optical Materials**. North-Holland, v. 14, p. 101-107, May 2000. Disponível em: <http://www.periodicos.capes.gov.br>. Acesso em: 01 jun. 2006.

9. SLOOFF, L. H.; VAN BLAADEREN, A.; POLMAN, A.; HEBBINK, G. A.; KLINK, S. I.; VAN VEGGEL, F. C. J. M.; REINHOUDT, D. N.; HOFSTRAAT, J. W. Rare-earth doped polymers for planar optical amplifiers. **Applied Physics Letters**. Melville, v. 91, n. 7, p. 3955-3980, Apr. 2002. Disponível em: <http://www.periodicos.capes.gov.br>. Acesso em: 01 jun. 2006.

10. SUN, W.; JIANG, L.; WENG, J.; HE, B.; CEN, D.; SHEN, Z. A novel bithiazole-tetrathiapentalene polymer and its metal complexes. **Reactive & Functional Polymers**. Amsterdam, v. 55, n. 3, p. 249-254, May 2003. Disponível em: <http://www.periodicos.capes.gov.br>. Acesso em: 01 jun. 2006.

11. RODLERT, M.; VESTBERG, R.; MALMSTROM, E.; PERSSON, M.; LINDGREN, M. Chiral dendritic polymers for photonic applications. **Synthetic Metals**. Lausanne, v. 127, n. 1-3, p. 37-43, Mar 2002. Disponível em: <http://www.periodicos.capes.gov.br>. Acesso em: 01 jun. 2006.

12. GUANGQIAN, Y.; YULIANG, L.; YAHUAN, Q.; XIAOLI, L. Synthesis and Characterization of Polymer-Supported Lanthanide Complexes and Butadiene Polymerization Based on Them. **Macromolecules**. Washington , v. 26, p. 6702-6705, Sept. 1993. Disponível em: <http://www.periodicos.capes.gov.br>. Acesso em: 01 jun. 2006.

13. XU, X.; MING, H.; ZHANG, Q. Optical-transition probabilities of Nd^{3+} ions in polymer optical fibers. **Optics Communications**. Amsterdam, v. 199, n. 5-6, p. 369-373, Dec. 2001. Disponível em: <http://www.periodicos.capes.gov.br>. Acesso em: 01 jun. 2006.

14. CRISTOVAN, F. H. **Síntese, Caracterização e Estudo Fotofísico de Filmes de Poliestireno Sulfonado dopados com Nd^{3+}**. 2004. 90 f. Dissertação (Mestrado em Química)-Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2004.

15. GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. **Chemistry of the Elements**. Oxford: Pergamon Press, 1984.

16. LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão Concisa**. 5. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1999. 437 p.

17. SOUSA, S. A. **Blocos Econômicos**. Disponível em: <http://geocities.yahoo.com.br/sousaraujo/3_ano/3a_12_blocos.htm>. Acesso em: 30 jan. 2006.

18. SILVA, M. B. F. **Terras Raras**. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/portal/assets/galeriaDocumento/SumarioMineral2000/TERRAS%20RARAS.doc>. Acesso em: 05 jun. 2006.

19. BENDER, J. L.; CORBIN, P. S.; FRASER, C. L.; METCALF, D. H.; THOMAS, E. L.; URBAS, A. M. Site-Isolated Luminescent Europium Complexes with Polyester Macroligands: Metal-Centered Heteroarm Stars and Nanoscale Assemblies with Labile Block Junctions. **Journal of the American Chemical Society**. Washington, v. 124, n. 29, p. 8526-8527, Jul. 2002. Disponível em: <http://www.periodicos.capes.gov.br>. Acesso em: 05 jun. 2006.

20. Dr. MERGENTHALER GmbH & Co. KG. **Diode Laser LMxxx**. Disponível em: <http://www.ma-info.de/html/ediodenlaser.html>. Acesso em: 01 fev. 2006.

21. TRIFONOV, D. N. **O preço da Verdade**. Mir Moscovo, 1988. 16 p.

22. MINISCALVO, W. J. **Optical and Electronic Properties of Rare Earth Ions in Glasses: in Rare Earth Doped Fiber Lasers and Amplifiers**. Marcel Dekker, 1993. 44 p.

23. VICK – BRASIL. **História dos Plásticos**. Disponível em: <http://www.vick.com.br/vick/curiosidades/historia_plasticos.htm>. Acesso em: 13 maio 2005.

24. THOMSON, R. A. M. **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**. 2. ed. Wiley Interscience, 1988. vol. 11. p. 739-829.

25. SÉLEGNY, E. **Polyelectrolytes**. Holland: D. Publ. Company, 1974.

26. STASZEWSKA, A; KOVAR, J.; BOHDANECKY, M. A note on the viscosity of dilute-solutions of polymer mixtures. **Colloid and Polymer Science**. Berlin, v. 258, n. 5, p. 600-604, May 1980. Disponível em: <http://www.periodicos.capes.gov.br>. Acesso em: 02 jun. 2006.

27. ROYER, B.; ASSUNÇÃO, R. M. N.; RODRIGUES G.; Motta L. A. C. Efeito da aplicação do poliestireno sulfonado (PSSNa) como aditivo em argamassas e concretos de cimento Portland CPV32. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. São Carlos, v. 15, n. 1, p. 63-67, Jan./Mar. 2005. Disponível em: <http://www.periodicos.capes.gov.br>. Acesso em: 02 jun. 2006.

28. COLCHESQUI, L. M. B. **Caracterização de Poliestireno Sulfonado em Solução através de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) e Viscosidade**. 1996. 240 f. Tese (Doutorado em Química)-Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1996.

29. CARVALHO, A. J. F.; CURVELO, A. A. S. Effect of sulfonation level on solubility and viscosity behavior of low to medium charged sulfonated polystyrenes. **Macromolecules**. Washington, v. 36, n. 14, p. 5304-5310, Jul. 2003. Disponível em: <http://www.periodicos.capes.gov.br>. Acesso em: 01 jun. 2006.

30. WILEY, R. H.; SMITH, N. R.; KETTERER, C. C. Sulfostyrenes - Preparation and Polymeration of Potassium Para-Vinylbenzenesulfonate. **Journal of the American Chemical Society**. Washington, v. 76, n. 3, p. 720-723, Sept. 1953. Disponível em: <http://www.periodicos.capes.gov.br>. Acesso em: 01 jun. 2006.

31. LINDBERG, R. D. **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**. 2. ed. Wiley Interscience, 1988. v. 8.

32. HOLBOKE, A. E.; PINNELL, R. P. Sulfonation of Polystyrene – Preparation and characterization of an ion-exchange resin in the organic laboratory. **Journal of Chemical Education**. Washington, v. 66, n. 7, p. 613-614, Jul. 1989. Disponível em: <http://www.periodicos.capes.gov.br>. Acesso em: 02 jun. 2006.

33. THOSON, R. A. M. **Developments in Ionic Polymers**. 2. ed. London: Elsevier Applied Science, 1986, v. 1.

34. SAKURAI J. J. **Advanced Quantum Mechanics**. 10. ed. USA: Addison-Wesley.

35. Ciência Hoje. **As desconhecidas aplicações da luminescência**. Disponível em: <http://cienciahoje.uol.com.br/materia/resources/files/chmais/pass/ch185/20anos.pdf>. Acesso em: 20 jan. 2005.

36. GASIOROWICZ, S. **Quantum Physics**. 2. ed. USA: John Wiley & Sons, 1996. 470 p.

37. BROWN, D. C. **High-Peak-Power Nd: Glass Laser Systems; Springer Series in Optical Sciences**. Springer-Verlag, 1981. v. 25.

38. WYBOURNE, B. G. **Spectroscopic Properties of Rare Earth**. John Wiley & Sons, 1965.

39. DETRIO, J. A. Line strengths of ^6P multiplets of Gd^{3+} in CaF_2 at cubic sites. **Physical Review**. Melville, v. 186, n. 2, p. 339-341, May 1969. Disponível em: <http://www.periodicos.capes.gov.br>. Acesso em: 02 jun. 2006.

40. CARNALL, W. T., HESSLER, J. P.; WAGNER, F. Transition-probabilities in absorption and fluorescence-spectra of lanthanides in molten lithium nitrate-potassium nitrate eutectic. **Journal of Physical Chemistry**. Washington, v. 82, n. 20, p. 2152-2158, Feb. 1978. Disponível em: <http://www.periodicos.capes.gov.br>. Acesso em: 02 jun. 2006.

41. UHLMANN, E. V.; WEINBERG, M. C.; KREIDL, N. J.; BURGNER L. L.; ZANONI R.; CHURCH, K. H. Spectroscopic properties of rare-earth-doped calcium-aluminate-based glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**. North-holland, v. 178, n. 3, p. 15-22, Nov. 1994. Disponível em: <http://www.periodicos.capes.gov.br>. Acesso em: 02 jun. 2006.

42. REISFIELD, R. E.; JORGENSEN, C. K. **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth**. Amsterdam: Gscheidner and Eyring, 1984.

43. ROSSETI. **Dicionário quimicamente falando do prof. Rossetti**. Disponível em: <http://www.rossetti.eti.br/dicuser/detalhe.asp?vini=14&vfim=14&vcodigo=437>. Acesso em: 05 jun. 2006.

44. PHILLIPS D. **Polymer Photophysics**. Cambridge: University Press, 1985.

45. CHEN B.; XU J.; DONG N.; LIANG H.; ZHANG Q.; YIN M. Spectra analysis of $Nd(DBM)_3(TPPO)_2$ in MMA solution and PMMA matrix. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**. Melville, v. 60, p. 3113–3118, Nov. 2004. Disponível em: <http://www.periodicos.capes.gov.br>. Acesso em: 02 jun. 2006.

46. JACINTO, C.; ANDRADE, A. A.; CATUNDA, T.; LIMA, S. M.; BAESSO, M. L. Thermal lens spectroscopy of Nd :YAG. **Applied Physics Letters**. Melville, v. 86, n. 3, art. 034104, p. 1-3, Jan. 2005. Disponível em: <http://www.periodicos.capes.gov.br>. Acesso em: 02 jun. 2006.

47. CONLEY, R. T. **Infrared Spectroscopy**. 2. ed. USA: Allyn and Bacon, 1970.

48. COLTHUP N. B.; DALY L. H.; WIBERLEY, S. E. **Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy**. 3. ed. USA: Academic Press, 1990.

49. KRUPKE, W. F. Induce-emission cross-section in neodymium laser glasses. **IEEE Journal of Quantum Electronics**. New York, v. 10, p. 450-457, Apr. 1974. Disponível em: <http://www.periodicos.capes.gov.br>. Acesso em: 02 jun. 2006.

50. JORGENSEN, C. K.; REISFELD, R. Judd-Ofelt Parameters and Chemical Bonding. **Journal of Less-Common Metals**. Lausanne, v. 93, n. 1, p. 107-112, 1983. Disponível em: <http://www.periodicos.capes.gov.br>. Acesso em: 02 jun. 2006.

51. GUO, Y.; ZHENG, X.; MING, H.; ZHANG, Q. J. Laser amplification mechanism in an Nd^{3+} doped polymer optical fibre. **Chinese Physics Letters**. Peoples R. China, v. 18, n. 10, p. 1337-1340, Oct. 2001. Disponível em: <http://www.periodicos.capes.gov.br>. Acesso em: 02 jun. 2006.

52. CAVALLI, E.; ZANNONI, E.; MUCCHINO, C.; CAROZZO, V.; TONCELLI, A.; TONELLI, M.; BETTINELLI, M. Optical spectroscopy of Nd^{3+} in $KLa(MoO_4)_2$ crystals. **Journal of the Optical Society of America B - Optical Physics**. Washington, v. 16, n. 11, p. 1958-1965, Nov. 1999. Disponível em: <http://www.periodicos.capes.gov.br>. Acesso em: 02 jun. 2006.

53. JACOBS, R.; WEBER, M. Dependence of the $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ induced-emission cross section for Nd^{3+} on glass composition. **IEEE Journal of Quantum Electronics**. New York, v. 12, n. 2, p. 102-111, Feb. 1976. Disponível em: <http://www.periodicos.capes.gov.br>. Acesso em: 02 jun. 2006.

54. CHEN, B.; DONG N.; ZHANG, Q. J.; YIN, M.; XU, J.; LIANG, H.; ZHAO, H. Optical properties of $Nd(DBM)_3$(Phen) in MMA and PMMA. **Journal of Non-Crystalline Solids**. Amsterdam, v. 341, n. 1-3, p. 53-59, Aug. 2004. Disponível em: <http://www.periodicos.capes.gov.br>. Acesso em: 02 jun. 2006.

55. SARDAR, D. K.; YOW, R. M.; COECKELENBERGH, C. H.; SAYKA, A.; GRUBER, J. B. Spectroscopic analysis of Nd^{3+} ($4f^{+3}$) absorption intensities in a plastic host (HEMA). **Polymer International**. West Sussex, v. 54, n. 2, p. 412-417, Feb. 2005. Disponível em: <http://www.periodicos.capes.gov.br>. Acesso em: 02 jun. 2006.

56. BALDA, R.; FERNANDEZ, J.; MENDIOROZ, A.; ADAM, J. L.; BOULARD, B. Temperature-dependent concentration quenching of nd^{3+} fluorescence in fluoride glasses. **Journal of Physics-Condensed Matter**. Bristol, v. 6, n. 4, p. 913-924, Jan. 1994. Disponível em: <http://www.periodicos.capes.gov.br>. Acesso em: 02 jun. 2006.

57. KUMAR, G. A.; LU, J. R.; KAMINSKII, A. A.; UEDA, K. I.; YAGI, H.; YANAGITANI, T.; UNNIKRISHNAN, N. V. Spectroscopic and stimulated emission characteristics of Nd^{3+} in transparent YAG ceramics. **IEEE JOURNAL OF QUANTUM ELECTRONICS**. Piscataway, v. 40, n. 6, p. 747-758, Jun. 2004. Disponível em: <http://www.periodicos.capes.gov.br>. Acesso em: 02 jun. 2006.

Propriedades Ópticas do Poliestireno Sulfonado dopado com Íons de Neodímio

Anexo - Participação em congressos, artigos aceitos e submetidos à publicação

- Marcelo C. Silva, Fernando H. Cristovan, Reinaldo Ruggiero, W. O. Cruz e A. Marletta, *Near-Infrared Emission of Nd-PSS Films*, aceito no *Brazilian Journal of Physics.*

- Marcelo C. Silva, F. H. Cristovan, C. M. Nascimento, M. J. V. Bell, E. Laureto, J. L. Duarte, I. F. L. Dias, W. O. Cruz, A. Marletta, *Judd-Ofelt analysis of Nd^{3+} ions in poly(styrene sulfonate) films*, submetido ao *Journal of Non-Crystalline Solids*.

- A. Marletta, M. C. Silva, F. H. Cristovan e W. O. Cruz, *Synthesis and Optical Characterization of PSS-Nd Films*, apresentado no Simpósio C – Materiais Supramoleculares e Dispositivos, no *Brazilian Mrs Meeting 2004* – III Encontro da SBPMat – Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais em Foz do Iguaçu- PR, de 10 a 13 de Outubro de 2004.

- A. Marletta, Marcelo C. Silva, Reinaldo Ruggiero e W. O. Cruz, *Near-infrared emission of Nd-PSS films*, apresentado no 12th Brazilian Workshop on Semiconductor Physics (BWSP-12) em São José dos Campos-SP, de 04 a 08 de Abril de 2005.

- Marcelo C. Silva, A. Marletta, Reinaldo Ruggiero e W. O. Cruz, Síntese e Caracterização Óptica de Filmes PSS-Nd, apresentado no XXVIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada em Santos-SP, de 10 a 14 de Maio de 2005.

- Marcelo C. Silva e A. Marletta, Propriedades Ópticas e Síntese de Filmes de Nd-PSS, apresentado no V Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Física – MG (V ERSBF MG) em Viçosa-MG, de 09 a 11 de Outubro de 2005.

- Marcelo C. Silva, F. H. Cristovan, A. Marletta, W. O. Cruz, C. M. Nascimento, M. J. V. Bell, E. Laureto, J. L. Duarte e I. F. L. Dias, *Optical Characterization of PSS-Nd films*, apresentado no *III International Symposium on Non-Crystalline Solids (III-ISNCS) e VII Brazillian Symposium on Glass and Related Materials (VII-BSGRM)* em Maringá-PR, de 13 a 16 de Novembro de 2005.

0 *Brazilian Journal of Physics, vol. 36, no. 1B, March, 2006*

Near-Infrared Emission of Nd-PSS Films

Marcelo C. Silva[1], Fernando H. Cristovan[2], Reinaldo Ruggiero[2], W. O. Cruz[2], and A. Marletta[1*]
[1]*Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, Caixa Postal 593, 38400-902, Uberlândia, MG, Brazil and*
[2]*Instituto de Qu´ımica, Universidade Federal de Uberlândia, Caixa Postal 593, 38400-902, Uberlândia, MG, Brazil*

Received on, 2005

In this work, we present a study of a new chemical synthetic route of polystyrene sulphonate (PSS) films doped with neodymium ion (Nd^{+3}) from a neodymium nitrate solution. The UV-Vis-NIR spectrum presents an intense characteristic electronic transition at 800 nm and the infrared spectrum presents low definition bands as a result of Nd^{3+} coordination with PSS molecule. Additionally, the spectrum of Nd-PSS film presents the same line shape profile of Nd^{3+} salt in aqueous solution. Selective luminescence spectroscopy measures shows that the incorporation of neodymium ion introduces a red shift bands and a better line shape definition in UV luminescence compared to PSS film, decreasing the interaction between PSS aromatic groups. The near-infrared emission was observed in the large spectrum region from 600 to 800 nm; it is associated with the Nd^{3+} complex of PSS monomer.

I. INTRODUCTION

Optical properties of polymeric matrix doped with rare earth ions are investigated in view of the technological applications in photonic devices [1-4]. Recently, electroluminescence of polymer light emission diodes was observed from polymeric blends of poly(dioctyfluorene-cobenzothiazole) and lissamine-functionalized terphenyl-based neodymium complex[1]. This metal complex like also present an emission on near-infrared (NIR) spectral region. This protocol presents new perspectives to incorporate the rare earth elements in polymeric matrix.

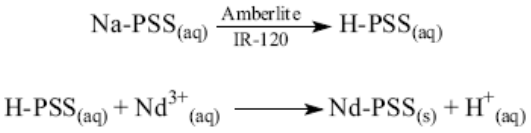
In this report we have addressed a study of the chemical synthesis route of polystyrene sulphonate (PSS) films doped with neodymium ions (Nd^{3+}). The techniques used to this were absorption and emission spectra in the region of UV-Vis-NIR and FTIR, which were performed to characterize the Nd ion incorporation into the host matrix. The spectral range of near-infrared emission observed for Nd incorporated in the Nd-PSS films is from 600 to 900 nm.

II. EXPERIMENTAL

The initial preceding to synthesize the Nd-PSS films was the conversion of the sodium polystyrene sulphonate (Na-PSS), M*w* = 70000, into acid form (H-PSS). Scheme 1 shows this one using an Amberlite®IR-120. The film processing was performed using a precursor mixing aqueous solution of H-PSS and $Nd(NO_3)_3$ (neodymium nitrate) with a constant volume ratio, 6:1 (v:v), respectively. The concentration of $Nd(NO_3)_3$ was 0.7 $mol.L^{-1}$ and of H-PSS was 0.15 $mol.L^{-1}$. Scheme 1 shows possible steps to ionic exchange reaction between H^+ and Nd^{+3}. The initial solution containing H-PSS and $Nd(NO_3)_3$ was stayed overnight at 5 ° C and the liquid phase was removed. Finally, the films were obtained after solvent

evaporation under vacuum at room temperature.

Optical characterization of H-PSS and Nd-PSS films was performed using a HACH 4000 U spectrophotometer in UV-



Scheme 1. Synthetic route of Nd-PSS films.

Vis-NIR region and a NEXUS 470 FTIR spectrophotometer in infrared region. The luminescence in UV-Vis-NIR region was carrier out using a Hitachi F-4500 spectrofluorimeter.

III. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 displays the absorbance spectra in UV-Vis-NIR of H-PSS film, $Nd(NO_3)_3$ aqueous solution and the Nd-PSS film. We observe that the transitions present in the neodymium nitrate solution are present in the Nd-PSS film. For the spectra contain Nd, the mean difference is the intensity ratio between the transitions $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}+{}^2G_{7/2}$ (580 nm) and $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}+{}^2H_{9/2}$ (800nm). The increase in the absorbance spectra for Nd-PSS film above 400nm is due to the H-PSS matrix.

Figure 2 displays the FTIR spectra of H-PSS and Nd-PSS. In the case of H-PSS film, we observe the common bands of polystyrene sulphonate[5]: i) 1190 cm^{-1} - symmetric stretching of S=O, ii) 1000-1030 cm^{-1} - symmetric stretching of O-S-O, iii) 800 cm^{-1} - angular deformation of C-H of aromatic ring and iv) 3000-3900 cm^{-1} - symmetric stretching of O-H. For Nd-PSS film, the spectrum shows the same bands with an enlargement in all range. Sun and co-works[6] have seen a similar effect for poly(bithiazole-tetrathiapentalene) metal complex like. In this case, the result was correlated with the complex formation between the polymer and the ion. In our system seems the same coordination of Nd^{3+} with the sulfuric groups of PSS monomers.

Figure 3 displays the PL for H-PSS and Nd-PSS films in the range between 450 and 900 nm. For high excitation energy

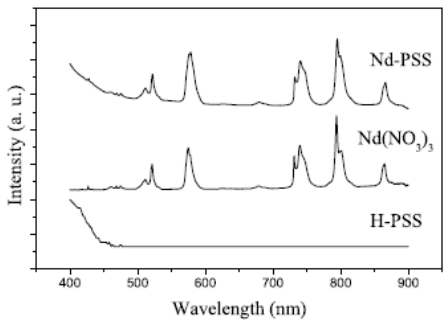


FIG. 1: Absorbance spectra of H-PSS film, aqueous solution of $Nd(NO_3)_3$ and Nd-PSS film in UV-Vis-NIR region.

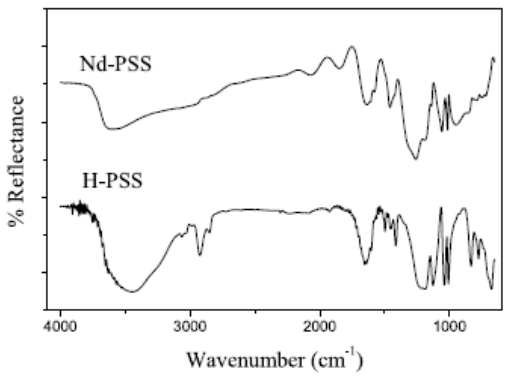


FIG. 2: FTIR spectra of Nd-PSS and H-PSS films.

(425 nm), both spectra can be considerably approximately equal. In this case the emission is preferentially due to the PSS excimers species. When the excitation energy (550 nm) decrease, the spectrum of Nd-PSS presents a considerable red shift as compared to H-PSS film. This result is in accordance to the result obtained FTIR measurement (Fig. 2).

This is more perceptive in O-H band. Considering the complex formation of Nd^{3+} and the lateral chain of PSS (aromatic groups), the entanglement between adjacent polymer chains is expected to increase. Consequently, the new excimer species presents lower formation energy.

This corroborates with the fact that H-PSS film is transparent in this excitation wavelength (Fig. 1).

IV. CONCLUSIONS

In summary, it has been demonstrated that Nd-PSS films can be obtained using H-PSS and neodymium nitrate. The study of absorbance in UV-Vis-NIR and IR region show the incorporation of Nd ion in the polymeric matrix without the significant changes in the internal Nd^{3+} electronic structure. The radiative transition in near-infrared region was attributing to complex metal like.

Acknowledgements

The authors acknowledge the financial support from FAPEMIG, CNPq, CAPES and IMMP/MCT (Brazil).

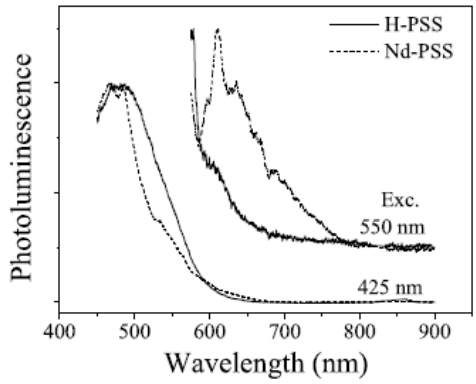


FIG. 3: Emission spectrum of H-PSS and Nd-PSS films as function of excitation wavelength.

[1] B. Jacquier, J. All. and Comp. **225**, 15 (1995).

[2] U. H¨ommerich, Ei Ei Nyein, D. S. Lee, J. Heikenfeld, A. J. Steckl, and J. M. Zavada, Mat. Sc. Eng. B **105**, 91 (2003).

[3] C. Pitois , R. Vestberg, M. Rodlert, E. Malmstrom, A. Hult, and M. Lindgren, Op. Mat. **21**, 499 (2003).

[4] L. H. Slooff, A. Polman, F. Cacialli, R. H. Friend, G. A. Hebbink, F. C. J. M. van Veggel, and D. N. Reinhoudt, Appl. Phys. Lett. **78**(15), 2122 (2001).

[5] D. L. Paiva, G. M. Lampman, and G. S. Kris, *Introduction to Spectroscopy,* Saunders College, 2*a* ed., USA, 1996.

[6] W. Sun, L. Jiang, J. Weng, B. He, D. Cen, and Z. Shen, Reac. Func. Pol. **55**, 249 (2003).

Judd-Ofelt analysis of Nd^{3+} ions in poly(styrene sulfonate) films.

Marcelo C. Silva[1], F. H. Cristovan[2], C. M. Nascimento[3], M. J. V. Bell[3], E. Laureto[3], J. L. Duarte[4], I. F. L. Dias[4], W. O. Cruz[2], A. Marletta[1*]

[1] Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, 38400-902, Uberlândia, MG, Brazil.
[2] Instituto de Química - Universidade Federal de Uberlândia, 38400-902, Uberlândia, MG, Brazil.
[3] Departamento de Física, Universidade Federal de Juiz de Fora, 36036-900, Juiz de Fora, MG, Brazil[4] Departamento de Física, Universidade Estadual de Londrina, 86051-990, Londrina, PR, Brazil

[*] Corresponding author. tel:+55-34-32394190, fax:+55-34-32394106, e-mail: marletta@ufu.br

ABSTRACT: In this work, we present the synthetic route and the optical characterization of poly(styrene sulfonate) (PSS) films doped with Neodymium ions (Nd^{3+}). In the synthesis optimization we obtained the maximum incorporation of Nd^{3+} in the matrix about 14.0%. The UV-Vis-NIR curve presents an intense characteristic electronic transition $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$ at 800 nm. It was also shown the radiative transition $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ at about 1060 nm. Judd Ofelt theory was used in order to obtain the near infrared Nd^{3+} radiative transition rate, emission cross section and radiative lifetime.

Keywords: Polystyrene sulphonated, Neodymium ions, optical properties, Judd Ofelt theory.

PACS Codes: 78.20.-e;78.20.Bh;78.40.Ha;78.40.Me

1. Introduction

Rare Earth elements have been investigated due to their technological applications in photonic devices [1-3]. In particular, rare earth doped polymeric matrices have attracted attention as hosts for electroluminescence [4], waveguide devices [5] and polymeric optical fibers [6]. For Neodymium ion, the particular interest is correlated with the radiative transition $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, which presents laser emission at about 1060 nm [7]. Moreover, this internal

transition (4f level) is not considerably affected by the matrix host. Amplified spontaneous emission has been reported in Nd doped polymethyl methacrylate (PMMA) polymer optical fibers [6]. Research is presently focused in the investigation of feasible polymeric hosts, with high rare earth ions content and low nonradiative losses [1-8].

In this report we have addressed a study of the optical properties of poly(styrene sulfonate) (PSS) films doped with Neodymium ions (Nd^{3+}). The UV-Vis-NIR and infrared spectra were measured to investigate the Nd ions incorporation into the host matrix. In addition, the doped films show an intense emission at 1060 nm (transition $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$). Moreover, the radiative transition rates were obtained within the Judd–Ofelt theory scope [9].

2. Experimental

The initial preceding to synthesize the Nd-PSS films was the conversion of the sodium poly(styrene sulfonate) (Na-PSS), M_w = 70000, into acid form (H-PSS). Scheme 1 shows this one using an Amberlite® IR-120. The film processing was performed using a precursor solution mixing H-PSS and $NdCl_3$ with a constant volume ratio, 6:1 (vol:vol), respectively. We used the $NdCl_3$ solution concentrations equal to 0.3 mol.L^{-1} (S_1), 0.5 mol.L^{-1} (S_2), 0.7 mol.L^{-1} (S_3), 0.9 mol.L^{-1} (S_4) and 1.1 mol.L^{-1} (S_5) and the H-PSS equal to 0.15 mol.L^{-1} (S_0). Scheme 1 shows ionic exchange reaction between H-PSS and $NdCl_3$ [9] [10]. The initial solution was reposed overnight at 5°C and the liquid phase was removed. Finally, the cast films were obtained after solvent evaporation under vacuum. The complete synthesis and structural analysis of Nd-PSS films is present in Ref. 10.

UV-Vis-NIR optical characterization of Nd-PSS films was carried out with a Hitachi U-2001 spectrophotometer. The luminescence (PL) in infrared (IR) region was carrier out using an Ar^+ laser as excitation source (line in 514.5nm). The signal was detected by a thermoelectrically cooled InGaAs PIN photodiode coupled on a 0.5 m Jarrell-Ash monochromator in Lock In mode.

3. Results

Figure 1 displays the absorbance spectra in UV-Vis-NIR for Nd-PSS film (sample S_4) and for $NdCl_3$ in aqueous solution. The absorption bands are attributed to the Nd^{3+} transitions. We observe that the transitions present in the neodymium chloride are present in the PSS film. The main difference is the intensity ratio between the transitions $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2}$ (580 nm) and $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$ (800nm). Similar results were obtained for all samples (S_1-S_5).

The increase in the absorbance spectra for Nd-PSS film above 400 nm is due to the PSS matrix.

Figure 2 shows the absorption of Nd ion at 800nm for Nd-PSS film as function of the initial $NdCl_3$ concentration in the precursor solution (S_1-S_5). The curve presents a maximum at about 14% for sample S_2. In this case, the molar ratio between H-PSS monomer and Nd^{3+} ions is equal to 5:2, respectively. Therefore, we are supposing that the Nd^{3+} is bounding, approximately, with three $(-SO_3^-)$ groups and the film formation is due to a metal complex between Nd and PSS. For that reason, the interchain bounds, or intercrossing bounds, decrease the number of hydrophilic groups $(-SO_3^-)$ exposed, producing a gel in the precursor solution. Low concentration of neodymium (<0.3 $mol.L^{-1}$) is not sufficient to produce these interchain bounds. In the other extreme, above 1.1 $mol.L^{-1}$, we obtain a molar ratio greater than 1, between H-PSS monomer and Nd^{3+} ion. Then, it is not possible to form the Nd-PSS complex.

As observed in refs. 10 and 11, the IR spectra of H-PSS and Nd-PSS present the common bands of PSS monomer: i) symmetric stretching of S=O at 1190 cm^{-1}, ii) symmetric stretching of O-S-O from 1000 to 1030 cm^{-1}, iii) angular deformation out of plane of C-H of aromatic ring at 800 cm^{-1} and iv) symmetric stretching of O-H between 3000 and 3900 cm^{-1}. In the case of Nd-PSS, the spectrum shows the same absorbance bands with an enlargement in all range and a decrease in the intensity at about 3423 cm^{-1} (O-H mode). All samples present the same line shape. Sun and co-workers [12] have observed the same effect in IR spectrum for poly(bithiazole-tetrathiapentalene) metal complex with neodymium. In analogy, in our system occurs the same coordination of Nd^{3+} with the sulfuric groups of PSS monomers.

Figure 3 exhibits the room temperature PL of S3 sample in the range from 850 nm to 1450 nm. In this spectrum we obtain the electronic transitions from $^4F_{3/2}$ of Nd^{3+} level to the $^4I_{13/2}$, $^4I_{11/2}$, and $^4I_{9/2}$. All samples (S_1-S_5) present the same line shape. The luminescence peaks are centered at 1340nm, 1060 nm and 900 nm and present effective line widths (as defined in eq. 5) given by 31 nm, 16nm and 36 nm, respectively. These values are narrower than the ones reported for other Nd doped polymers. For instance, O'Riordan *et al* estimated a FWHM given by 35 nm for the $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ transition [13], while Wang *et al* reported $\Delta\lambda$ (according to eq. 5) in the range from 19 nm to 31 nm [14]. It indicates that the present samples have produced lower inhomogeneous broadening and Stark splitting for Nd^{3+} ions. The peak at 1060 nm is one order of magnitude larger than the ones at 900 nm and 1340 nm. Moreover, the ratio between the 1060 nm and 1340 nm in the present Nd doped PSS films is 5 times

greater than in other reported polymeric systems [5]. These results are comparable with crystalline systems, for example, Nd:$Y_xGd_{1-x}VO_4$ [6].

4. Discussion

In order to calculate the radiative rates, the Judd Ofelt theory was used. For *4f* active shell trivalent rare earth levels the calculation of the electric and magnetic dipole oscillator strengths, P_{ed} and P_{md} , is as follows [9]:

$$P_{JD} = \left[\frac{8\pi^2 mc}{3h}\right]\chi\nu \sum_{\lambda=2,4,6} \frac{\Omega_\lambda}{2J+1}\left\langle f^N\psi_J \left\| U^{(\lambda)} \right\| f^N\psi_{J'}\right\rangle \quad (1)$$

where m is the mass of electron, c is the velocity of light, h is the Planck constant, $\chi=(n^2+2)2/9n$ is the local field correction factor, n is the refractive index, ν is the wavenumber (in cm^{-1}), J is the total angular momentum of the initial state, $U^{(\lambda)}$ are tensor operators of rank λ given by Carnall et al. [15], the f^N are wave functions of the states with N electrons in the *4f* shell having total angular momentum J and Ω_λ are Judd–Ofelt parameters. The Judd–Ofelt parameters for Nd-PSS samples as well as other polymeric, glassy and crystal hosts are also shown for comparison purposes in Table 1.

It is well established that the parameter Ω_2 exhibits the dependence on the covalency between rare earth ions and ligand anions and it gives information about the asymmetry of the local environment of the Nd^{3+} ion site. Symmetric fields of the Nd^{3+} ions lead to decrease on the Ω_2 values, because of the domination of magnetic dipole transitions, along with a decrease in the electric dipole transitions. S_0, the weaker the value of Ω_2 the more centrosymmetrical the ion site and the more ionic its chemical bond with the ligands [16]. Inspection of the Ω_2 parameters exhibited in Table 1 put into evidence that the surrounding environment of Nd^{3+} in PPS would be more centrosymmetrical when compared to HEMA and PMMA. Moreover, Ω_2 is comparable with the ones of glasses, particularly ZBLAN.

Another point to be mentioned is that in the case of Nd^{3+} ions, the matrix elements $<^4F_{3/2}||U^2||^4I_J>$ are all zero. It means that the near infrared emissions are uniquely governed by the Ω_4 and Ω_6 Judd Ofelt parameters. In this respect, Jacobs and Weber introduced the spectroscopic quality factor X, defined as $X = \Omega_4/\Omega_6$ [17]. It has been observed that X is usually in the range from 0.2 to 1.5 in a wide range of Nd^{3+} doped hosts [18]. The relationship between parameter X and the $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ and $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ transitions is as follows: when $\Omega_4 \geq \Omega_6$, the efficiency of the $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$ $^4I_{9/2}$ transition is enhanced and in the case where $\Omega_4 \leq$

Ω_6, the $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ transition is favored [19-20]. It indicates that to maximize the luminescence intensity of the $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ emission one requires $\Omega_4 << \Omega_6$ [17]. Additionally, for a large cross section for the $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ transition Ω_4 and Ω_6 are required to be as large as possible. Table 1 shows that the present sample has the higher Ω_4 and Ω_6 parameters when compared with the other reported Nd^{3+} doped polymeric hosts and reasonable *X* value.

Once the Judd Ofelt parameters are obtained, other important spectroscopic properties such as the radiative rate (A), branching ratio (β), emission cross section (σ) and lifetime (τ) can be determined:

$$A({}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{J'}) = \frac{64\pi}{3h(2J'+1)\lambda^3} \chi \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \left[\left\langle f^N \psi_{3/2} \left\| U^{(\lambda)} \right\| f^N \psi_{J'} \right\rangle \right]^2 \quad (2)$$

Note that in the case of emission from the $^4F_{3/2}$ level, J' corresponds to the final state. Since the radiative rates are found from eq. 2, it is straightforward to determine the branching ratios of each near infrared Nd^{3+} emission, s follows:

$$\beta({}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{J'}) = \frac{A({}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{J'})}{\sum_{J'} A({}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{J'})} \quad (3)$$

The emission cross section, which is essential in order to evaluate the possible laser performance, is given by:

$$\sigma({}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{J'}) = \frac{\lambda^4}{8\pi c n \Delta\lambda} A({}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{J'}) \quad (4)$$

where the bandwidth Δλ of the considered emission $({}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{J'})$, is defined as:

$$\Delta\lambda = \frac{\int I(\lambda) d\lambda}{I_{\max}} \quad (5)$$

and I_{max} corresponds to the maximum intensity of the luminescence emission peak. Finally, the calculated lifetime, also called radiative lifetime is:

$$\tau = \frac{1}{\sum_{J'} A({}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{J'})} \quad (6)$$

From eq. (2) to (6), the spectroscopic parameters of the Nd doped PPS systems are calculated. Table 2 displays the results and also other hosts such as polymers, ZBLAN and Nd:YAG for comparison purposes. It can be seen that the emission cross section for the $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ transition in Nd doped PPS is comparable with the ones available in the literature, as

is the case of $Nd(DBM)_3Phen$ PMMA. Additionally, the near infrared radiative rates in PPS are the highest when compared with the ones reported in other polymeric hosts.

5. CONCLUSIONS

It has been demonstrated that Nd-PSS films can be obtained using H-PSS and neodymium chloride as a precursor solution. The study of absorbance in UV-Vis-NIR and IR region show the incorporation of Nd ion in the polymeric matrix without significant changes in the internal Nd^{3+} electronic structure. The Judd Ofelt calculations were performed and the spectroscopic properties such as radiative rates, branching ratios, spectroscopic quality factor, emission cross-section and radiative lifetime were achieved. It was demonstrated that the radiative transition at 1060 nm ($^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$) is higher than the ones available in the literature for Nd doped polymeric hosts. As a conclusion, Nd-PSS film is a promising candidate to use in photonic devices.

6. Acknowledgements

The authors would like to acknowledge the financial support of Brazilian agencies: FBB, FAPEMIG, Fundação Araucária and IMMP/MCT.

7. References

[1] B. Jacquier, *J. Alloys and Compounds*, 225, 15 (1995).

[2] U. Hömmerich, Ei Ei Nyein, D. S. Lee, J. Heikenfeld, A. J. Steckl and J. M. Zavada, *Mat. Science and Engineering B* **105**, 91 (2003).

[3] C. Pitois, R. Vestberg, M. Rodlert, E. Malmström, A. Hult and M. Lindgren, *Optical Materials* **21**, 499 (2003).

[4] L. H. Sloof, A. Polman, F. Cacialli, R. H. Friend, G. A. Hebbink, F. C. J. M. van Veggel and D. N. Reinhould, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 2122 (2001).

[5] L. H. Slooff, A. Polman, S. I. Klink, G. A. Hebbink, L. Grave, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, J. W. Hofstraat, *Opt. Materials* **14**, 101 (2000).

[6] Y. Guo, X. Zheng, H. Ming, Q. Zhang, Chin. Phys. Lett. 18 (2001) 1337.

[7] L. J. Qin, X. L. Meng, L. Zhu, J. H. Liu, B. C. Xu, F. Y. Jiang, C. L. Du, X. Q. Wang, Z. S. Shao, *Chem. Phys. Lett*. **380**, 273 (2003).

[8] L. H. Slooff, A. van Blaaderen, A. Polman, G. A. Hebbink, S. I. Klink, F. C. J. M. Van Veggel, D. N. Reinhoudt, J. W. Hofstraat, J. Appl. Phys. 91 (2002) 3955.

[9] B. R. Judd, Phys. Rev. **127**, 750 (1962); G. S. Ofelt, *J. Chem. Phys.* **37**, 511 (1962).

[10] F. H.Cristovan, S. P. Eiras; W. O. Cruz, A. Marletta,Débora T. Balogh, E. Laureto, J. L. Duarte, I. F. L. Dias. Química Nova **28**(6), 964 (2005).

[11] D. L. Paiva, G. M. Lampman, G. S. Kris, *Introduction to Spectroscopy*, Saunders College, 2ª ed., USA, 1996.

[12] W. Sun, L. Jiang, J. Weng, B. He, D. Cen, *Reactive & Functional Polymers*. ***55***, 249 (2003).

[13] A. O'Riordan, E. Oçonnor, S. Moyninhan, P. Nockemann, P. Fias, R. Van Deun, D. Cupertino, P. Mackie, G. Redmond, Thin Solid Films 497 (2006) 299.

[14] H. Wang, G. Qian, J. Zhang, Y. Luo, Z. Wang, M. Wang, Thin Solid Films 479 (2005) 216.

[15] W. T. Carnall, P. R. Fields, K. Rajnak, *J. Chem. Phys.* **49**, 4424 (1968).

[16] C. K. Jorgensen, R. Reisfeld, J. Less-Common Met. 93 (1983107).

[17] R. R. Jacobs and M. J. Weber, IEEE J. Quantum Electron. QE-12 (1976) 102.

[18] R. C. Powell, Physics of Solid State Laser Materials, Springer, New York, 1998.

[19] B. Viana, M. Palazzi, O. LeFol, J. Non-Cryst. Solids 215 (1997) 96.

[20] M. Ajroud, M. Haouari, H. Ben Ouada, H. Maaref, A. Brenier, C. Garapon, J. Phys. 12 (2000) 3181.

[21] X. Xu, H. Ming, Q. Zhang, Opt. Commun. 199 (2001) 369.

[22] B. Chen, N. Dong, Q. Zhang, M. Yin, J. Xu, H. Liang, H. Zhao, J. Non-Cryst. Solids 341 (2004) 53.

[23] D. K. Sardar, R. M. Yow, C. H. Coeckelenbergh, A. Sayka, J. B. Gruber, Polym Int. 54 (2005) 412.

[24] R. Balda, J. Fernandez, A. Mendioroz, J. L. Adam, B. Boulard. J. Phys.:Condens. Matter 6 (1994) 913.

[25] G. A. Kumar, Jianren Lu, Alexander A. Kaminskii, Ken-Ichi Ueda, Hideki Yagi, Takagimi Yanagitani, and N. V. Unnikrishnan, IEEE J. QE 40 (2004) 747.

Figure Captions:

Scheme 1. Synthesis route of Nd-PSS films [9].

Figure 1. Absorbance spectra of Nd-PSS film (S_4) and $NdCl_3$ in aqueous solution.

Figure 2. Nd-PSS films (S_1-S_5) absorption as function of the initial precursor solution.

Figure 3. (a) Emission spectrum of Nd-PSS film (S_1).

Table Captions:

Table 1. Judd Ofelt parameters for Nd-PSS films and other selected hosts.

Table 2: Near infrared spectroscopic parameters of Nd^{3+} doped materials such as radiative rates (A), branching ratios (β), emission cross-section (σ) and lifetime (τ).

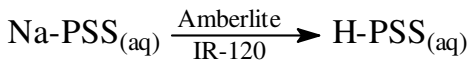
Host	**Ω_2 (10^{-20} cm^{-2} cm^2)**	**Ω_4 (10^{-20} cm^{-2})**	**Ω_6 (10^{-20} cm^{-2})**	**X=Ω_4/Ω_6**	**Ref.**
PMMA	2.11	3.78	2.61	0.69 1.45	[21]
PMMA	38	3.58	4.71	1.31 0.76	[22]
HEMA	7.78	4.26	7.19	1.69 0.59	[23]
POF	0.83	1.64	4.04	2.43 0.41	[6]
ZBLAN$^+$	2.66	3.05	4.08	0.75	[24]
Nd:YAG	0.20	3.30	5.00	0.54 0.66	[25]
This work	3.0	10.5	10.5	1.00	-

Composition: $58ZrF_4$-$18BaF_2$-$5.5LaF_3$-$3AlF_3$-15NaF

Table 1. Marcelo C. Silva et al.

Host	Transition $^4F_{3/2}$ to	λ (nm)	A (s^{-1})	β (%)	σ ($x10^{-20}$ cm^{-2} cm^2)	τ (ms)	Ref.
PMMA+ NOCA	$^4I_{9/2}$	900	736	46.5		0.632	[21]
	$^4I_{11/2}$	1060	713	45.1			
	$^4I_{13/2}$	1300	133	8			
PMMA+ $Nd(DBM)_3Phen$	$^4I_{9/2}$	919	755	38.1	0.667	0.505	[22]
	$^4I_{11/2}$	1090	1009	51.0	1.87		
	$^4I_{13/2}$	1357	215	10.9	0.926		
HEMA+Nd^{3+}	$^4I_{9/2}$	885	48.69	42.1		8.6	[23]
	$^4I_{11/2}$	1062	56.52	48.9			
	$^4I_{13/2}$	1350	9.96	0.04			
POF+Nd^{3+}	$^4I_{9/2}$		1900	32.8		0.173	[6]
	$^4I_{11/2}$		3068	53.0			
	$^4I_{13/2}$		822	14.2			
	$^4I_{11/2}$	1055/16	2643	46.5	1.21		
	$^4I_{13/2}$	1324/31	545	9.6	0.32		
ZBLAN	$^4I_{9/2}$		782	39.1		0.499	[24]
	$^4I_{11/2}$	1065	1009	50.4	2.9		
	$^4I_{13/2}$		200	10.0			
Nd:YAG	$^4I_{9/2}$		1420	37.2		0.259	[25]
	$^4I_{11/2}$	1064	1940	51.4	~ 10		
	$^4I_{13/2}$		494	10.9			
This work	$^4I_{9/2}$	892	2489	43.8	0.26	0.176	---
	$^4I_{11/2}$	1060	2643	46.5	1.21		
	$^4I_{13/2}$	1324	545	9.6	0.32		

Table 2. Marcelo C. Silva et al.



Scheme 1. Marcelo C. Silva et al.

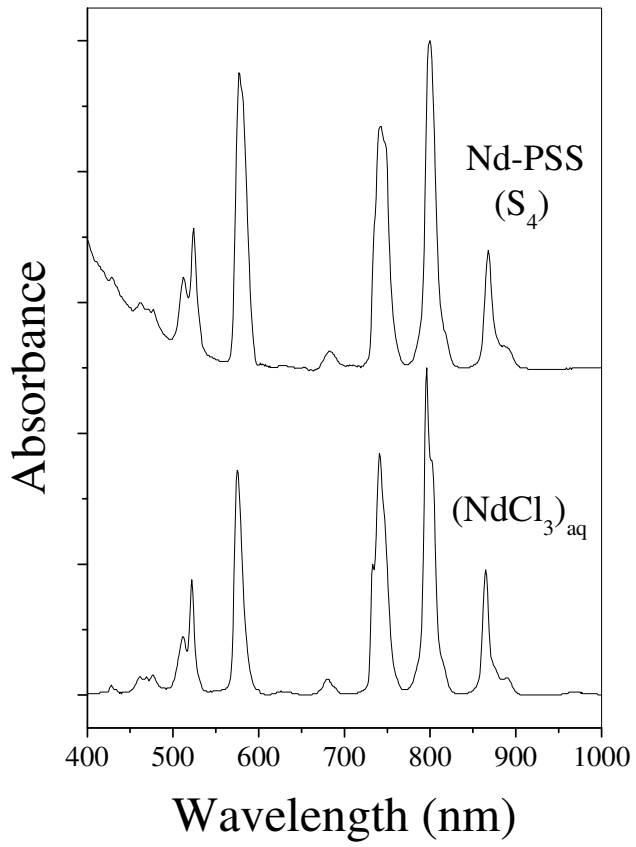


Figure 1. Marcelo C. Silva et al.

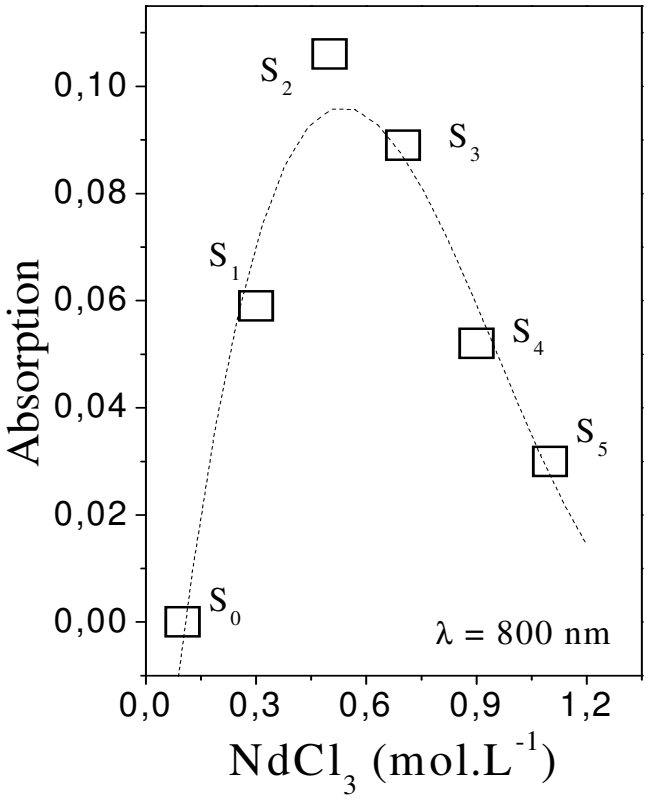


Figure 2. Marcelo C. Silva et al.

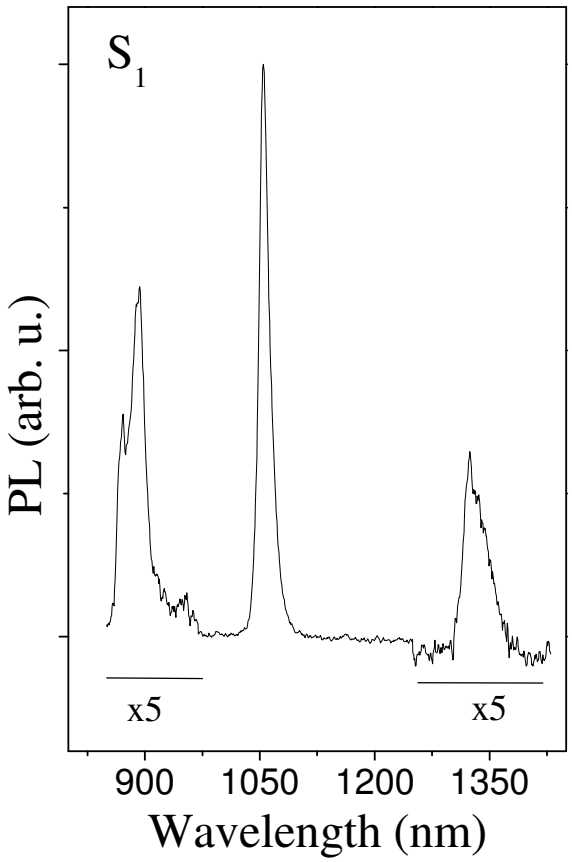


Figure 3. Marcelo C. Silva et al.

Cover Letter

Dear Editor,
Mauro Luciano Baesso, PhD,

Points to be clarified:Ref.: Ms. No. 3-NCS P45
Optical characterization of PSS-Nd films
Marcelo C Silva, Fernando H Cristovan, Célio M Nascimento, Maria José M Bell, Edson Laureto, José L Duarte, Ivan F L Dias, Welington O Cruz, Alexandre Marletta
Journal of Non-Crystalline Solids

First we would like to thank the comments and criticisms of the reviewer, which contributed to the improvement of the present manuscript. We performance the suggestions and the changes re-written the article.

Sincerely,
Alexandre Marletta, PhD
Instituto de Física
Universidade Federal de Uberlândia