**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS**

MARCELO MEIRA FALEIROS

**Espectroscopia ultrarrápida do polímero semicondutor
luminescente MEH-PPV com excitação no ultravioleta**

São Carlos
2012

MARCELO MEIRA FALEIROS

**Espectroscopia ultrarrápida do polímero semicondutor
luminescente MEH-PPV com excitação no ultravioleta**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de concentração: Física Aplicada
Orientador: Prof. Dr. Paulo Barbeitas
Miranda

Versão Corrigida

(Versão original disponível na Unidade que aloja o Programa)

São Carlos
2012

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação do IFSC,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Meira Faleiros, Marcelo
Espectroscopia ultrarrápida do polímero
semicondutor luminescente MEH-PPV com excitação no
ultravioleta / Marcelo Meira Faleiros; orientador
Paulo Barbeitas Miranda - versão corrigida -- São
Carlos, 2012.
147 p.

Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em
Física Aplicada) -- Instituto de Física de São Carlos,
Universidade de São Paulo, 2012.

1. Espectroscopia ultrarrápida. 2. Técnica de
bombeio e prova. 3. Polímeros conjugados. 4. Excitação
no ultravioleta. 5. Processos óticos ultrarrápidos.
I. Barbeitas Miranda, Paulo, orient. II. Título.

À minha esposa Vanessa
E nossos filhos João Pedro e Vitor Hugo

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, por todo o apoio (em todos os sentidos) durante o período do doutorado.

Ao professor Paulo Miranda, pela orientação e paciência nesses anos e por não deixar a bola cair no último segundo da prorrogação.

A todo o pessoal do Laboratório de Fotônica pela disponibilização do laboratório e do seu tempo (sempre com bom humor), principalmente ao Marcão, ao Leonardo de Boni (Tchê) e ao Marcelo Vivas, pela ajuda com o laser, a Juliana, ao Gustavo, ao Emerson e, em especial, à Regina e ao Otuka, por abrirem o laboratório nos momentos de maior sufoco.

Ao grupo EUV/LNLS por me liberar do trabalho para o término do doutorado, principalmente ao Paulo de Tarso, pelo incentivo;

Ao Caio, por compartilhar dos problemas e soluções encontradas no laboratório;

Ao pessoal da sala 18/19. Heurison, Dilleys, Shikão, Mauricio, Douglas, Guidoal, Alexandre, Washington, Rafael, Adriana Pavinatto, Adriana Ibaldo, Juliana, Vana, Rodrigo Pagliai, Andrei...

A Simone, a Rosangela, ao Níbio e ao Bertho pelo apoio.

Ao serviço de pós-graduação.

As bibliotecárias, especialmente à Cristina, pela agilidade e boa vontade.

A Capes, pela bolsa, ao grupo de polímeros e ao INEO pelo apoio financeiro.

Ao IFSC.

“A possibilidade que se tem de observar ou não uma coisa depende da teoria que se usa. É a teoria que decide o que pode ser observado. A observação significa que construímos algum vínculo entre um fenômeno e nossa compreensão do fenômeno. Há alguma coisa acontecendo no átomo, a luz é emitida, ela atinge a placa fotográfica, vemos a placa fotográfica, e assim por diante. Em toda essa sequência de eventos que tem lugar entre o átomo, nosso olho e nossa consciência, devemos presumir que tudo funciona como na velha física. Alterando-se a teoria referente a essa sequência de eventos, é evidente que a observação seria alterada.”

Diálogo entre Einstein e Heisenberg, A unificação das forças fundamentais, 1993.

RESUMO

FALEIROS, M. M. **Espectroscopia ultrarrápida do polímero semicondutor luminescente MEH-PPV com excitação no ultravioleta**. 2012. 147p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

A indústria optoeletrônica passa por um período de transformação em que os materiais inorgânicos estão sendo substituídos pelos orgânicos, oligômeros e polímeros, na fabricação de alguns tipos de dispositivos. No entanto, fatores como baixa eficiência e tempo de vida impedem que os aparelhos com base nos polímeros entrem definitivamente no mercado. Para resolver estas questões, é necessário um conhecimento profundo da estrutura eletrônica desses materiais. Apesar do avanço científico, ainda existem pontos a esclarecer. Por exemplo, não existe um consenso sobre a natureza das excitações óticas primárias e dos processos não radiativos nos polímeros conjugados, principalmente com excitação no ultravioleta. Tais processos limitam a eficiência e podem influenciar nos processos fotoquímicos, determinando o tempo de vida de um dispositivo. Esses fenômenos ocorrem em alguns picossegundos e, portanto, a espectroscopia ultrarrápida é a técnica mais adequada para o seu estudo. Neste trabalho, foi implementado o aparato para espectroscopia de bombeio e prova em filmes finos de polímeros conjugados, no qual podem ser usados dois métodos de aquisição de dados, sensível à fase e pulso-a-pulso. O primeiro é o método padrão citado na literatura, no qual o feixe de excitação é modulado por um *chopper* e os sinais são medidos por amplificadores *lock-in*. No segundo, o condicionamento de sinais é feito por circuitos amplificadores e o processamento dos sinais é feito pulso-a-pulso. É um método que a princípio fornece melhor estatística, pois as flutuações do laser são normalizadas pulso-a-pulso, e não na média. Além disso, apresenta menor custo e torna o experimento de bombeio e prova mais simples, pois os únicos procedimentos críticos passam a ser a sobreposição dos feixes na amostra e a determinação do atraso zero entre bombeio e prova. Foi projetado e construído o circuito eletrônico de condicionamento de sinais e o software de aquisição foi desenvolvido em linguagem LabVIEW. Entretanto, o método pulso-a-pulso forneceu uma sensibilidade inadequada para o

estudo de filmes poliméricos, ($\Delta T/T \sim 0,7\%$, limitada pelo ruído elétrico na amplificação dos pulsos detectados), em contraste com $\Delta T/T \sim 0,1\%$ que foi alcançada pelo método sensível à fase. Desta maneira, foi usado o último método para o estudo da evolução do espectro e da dinâmica de emissão estimulada de um filme de MEH-PPV, com excitação no visível e no ultravioleta, permitindo o estudo da dinâmica de relaxação dos estados de mais alta energia. Os resultados no visível são compatíveis com os da literatura, o que demonstra a confiabilidade do aparato quanto à sensibilidade e resolução temporal e espectral. Os resultados com excitação no UV indicam que a transferência de energia de bandas mais energéticas para a banda $\pi - \pi^*$ (conversão interna) ocorre em aproximadamente 300 fs, confirmando as suposições da literatura quanto à relaxação energética ultrarrápida (regra de Kasha), além de sugerir a existência de bandas ainda mais energéticas do que as já conhecidas. Pretende-se futuramente determinar a eficiência de tal transferência energética, pois ela pode ser um fator limitante na eficiência de fotoluminescência em polímeros conjugados com excitação no ultravioleta.

Palavras-chave: Espectroscopia ultrarrápida. Técnica de bombeio e prova. Polímeros conjugados. Excitação no UV. Processos óticos ultrarrápidos.

ABSTRACT

FALEIROS, M. M. **Ultrafast spectroscopy of the luminescent semiconducting polymer MEH-PPV with ultraviolet excitation.** 2012. 147p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

The optoelectronics industry is currently undergoing a transition period in which inorganic materials are being replaced by organic materials, oligomers and polymers, in the fabrication of some types of devices. However, factors such as low efficiency and low lifetime prevent polymer based devices on entering the market definitely. The solution of these issues requires a thorough knowledge of the electronic structure of these materials, but despite of scientific advances, there are still points to be clarified. For example, there is no consensus on the nature of the primary optical excitations and non-radiative processes in conjugated polymers, specially with ultraviolet excitation. Such processes limit the efficiency and can influence the photochemical processes, determining the device lifetime. These phenomena occur on a femtosecond timescale and therefore, ultrafast spectroscopy is the most appropriate technique for their study. In this work, we implemented the apparatus for pump-probe ultrafast spectroscopy on thin films of conjugated polymers, which can be used with two methods of data acquisition, phase-sensitive and shot-by-shot. The first is the standard method reported in the literature in which the excitation beam is modulated by a chopper and the signals measured by lock-in amplifiers. In the second, the detector signal conditioning is done by conventional amplifier circuits, followed shot-to-shot signal processing. This method provides the best statistics, in principle, because the laser fluctuations are normalized for each pulse, instead of using the average. In addition, the apparatus has a lower cost and the experiment is simpler, having as critical procedures the alignment of the beams on the sample and the determination of zero delay, with all other procedures done via software. The electronic circuitry for signal conditioning was designed and built and data acquisition software that enables measurements with both methods was developed in the LabVIEW programming language. However, the shot-by-shot method provided an inadequate sensitivity for the study of polymeric films ($\Delta T/T \sim 0.7\%$, limited by

electronic noise in the amplification of detector signals), compared with $\Delta T/T \sim 0.1\%$, which was achieved by the phase sensitive method, and was the goal at the beginning of the project. Thus, the latter method was used to study the evolution of the spectrum and dynamics of stimulated emission of a film of MEH-PPV, with excitation in the visible and UV, allowing the study of the dynamics of higher lying electronic states. The results in the visible are consistent with those reported in the literature, which demonstrates the performance of the apparatus with respect to sensitivity and time/spectral resolution. The results with UV excitation indicate that the energy transfer among the more energetic bands to the $\pi - \pi^*$ band (internal conversion) occurs in about 300 fs, confirming the assumptions of the literature on the ultrafast energy relaxation processes (Kasha's rule), besides suggesting the existence of even more energetic bands than those currently known. As future work, we plan to measure the efficiency of this energy transfer process, since it may be the limiting step in determining the overall photoluminescence efficiency of conjugated polymers with ultraviolet excitation.

Keywords: Ultrafast spectroscopy. Pump-probe technique. Conjugated Polymers. UV excitation. Ultrafast optical processes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Representação das ligações sp^2 entre dois átomos de carbono mostrando a ligação σ e os orbitais p_z , responsáveis pela a ligação π .	28
Figura 2 -	Estrutura química de um polímero conjugado [poli(para-fenileno vinileno)] (PPV) mostrando a nuvem eletrônica formada pela alternância entre as ligações simples e duplas.	29
Figura 3 -	Espectros de absorção e PL de derivados do: a) politiofeno ²² e do b) polifluoreno ²³ .	31
Figura 4 -	Representação esquemática de medidas da transmitância com a amostra fotoexcitada, T_{on} , e da transmitância com a amostra não excitada, T_{off} . τ é o atraso entre os pulsos de bombeio e o de prova.	35
Figura 5 -	Representação esquemática do fenômeno de emissão estimulada (SE). 0 representa o estado fundamental e 1, o estado excitado	37
Figura 6 -	Representação esquemática do fenômeno de absorção fotoinduzida (PA). 1 representa o primeiro estado excitado e 2, um estado excitado de mais alta energia.	37
Figura 7 -	Espectros de absorção obtidos por Miller, E. K. et al (1999) 23, em que uma amostra estirada de MEH-PPV é irradiada com luz polarizada. Para comparação é mostrado o espectro de uma amostra não estirada (spin-cast). As setas indicam o máximo das bandas de absorção, denominadas A1, A2, A3 e A4.	41
Figura 8 -	Diagrama de bandas de energia do MEH-PPV. As setas representam as transições óticas observadas no espectro de absorção.	42
Figura 9 -	Diagrama de Jablonski. Os estados singleto são indicados por S, os estados tripleto por T, CI indica conversão interna e CIS, cruzamento intersistema.	43
Figura 10 -	Espectros de PLE do MEH-PPV na forma de filmes depositados por spin-casting, casting e na forma de solução. ²⁷	45
Figura 11 -	Modelo de transferência de energia entre segmentos conjugados de diferentes comprimentos.	46

- Figura 12 - Espectro de estado excitado do MEH-PPV. São mostradas quatro bandas de absorção, chamadas de P1, PA1, P2 e PA2, além de uma banda de emissão estimulada (SE) e uma de *photobleaching* (PB). São mostrados também os espectros de PL e de absorção linear. 50
- Figura 13 - Diagrama de energia esquematizando os processos óticos do espectro de absorção não linear do MEH-PPV. A seta azul indica a absorção do estado fundamental para o segundo estado excitado. A seta preta indica a relaxação não radiativa por conversão interna para o primeiro estado excitado. As setas verdes indicam a absorção fotoinduzida para os estados PA1 e PA2 e a seta laranja indica a emissão estimulada. 50
- Figura 14 - Diagrama de energia do MEH-PPV mostrando a estrutura eletrônica de bandas e os processos óticos, com base nos resultados da literatura. A representa absorção ótica, CI, conversão interna, PA, absorção fotoinduzida, CIS, conversão intersistema SE, emissão estimulada e PL, fotoluminescência. 53
- Figura 15 - Diagrama de energia mostrando as transições óticas correspondentes ao bombeio no UV, na segunda e terceira bandas de absorção do MEH-PPV. 54
- Figura 16 - Esquema do aparato experimental para espectroscopia ultrarrápida de bombeio e prova. FD1, FD2 e FD3 são, respectivamente, fotodiodo 1, fotodiodo 2 e fotodiodo 3; S-E, semiespelho; MC, monocromador. 55
- Figura 17 - Esquema do aparato ótico para geração de segundo harmônico do laser de bombeio. 56
- Figura 18 - Esquema do aparato ótico para geração de terceiro harmônico do laser de bombeio. 57
- Figura 19 - Caracterização do feixe de bombeio proveniente do OPA ($\lambda = 480$ nm), na posição da amostra. À esquerda acima é mostrada a imagem do feixe, à direita, o perfil gaussiano do pulso e à esquerda abaixo, informações extraídas do perfil gaussiano. 58
- Figura 20 - Espectro do contínuo gerado na safira. O intervalo entre 800 e 900 nm deve-se ao filtro KG3 utilizado para a eliminação do componente de 775 nm do pulso de prova e à mudança de espectrômetro, sendo um para a faixa visível e outro para a faixa do infravermelho. 59

Figura 21 -	Caracterização do feixe de prova. À esquerda acima é mostrada a imagem do feixe, à direita, o perfil gaussiano do pulso e à esquerda abaixo, informações extraídas do perfil gaussiano.	61
Figura 22 -	Caracterização do feixe de referência. À esquerda acima é mostrada a imagem do feixe, à direita, o perfil gaussiano do pulso e à esquerda abaixo, informações extraídas do perfil gaussiano.	61
Figura 23 -	Atraso relativo entre o pulso de bombeio e os componentes espectrais do pulso de prova devido ao chirp do contínuo, medido pelo sinal de PA em uma amostra de ZnSe excitada em 2,6 eV (480 nm).	62
Figura 24 -	Curva de ajuste da dinâmica no comprimento de onda de prova de 560 nm em que: A é a intensidade máxima do sinal de PA, τ descreve a resolução temporal, LT é o tempo de vida do estado excitado e x_0 é a posição do atraso relativo entre excitação e cada componente espectral do pulso de prova. Quadrados cheios: dinâmica de PA. Linha contínua: ajuste teórico.	63
Figura 25 -	Curva de ajuste do atraso entre o pulso de bombeio e cada componente espectral do pulso de prova, devido ao chirp do contínuo.	64
Figura 26 -	Esquema elétrico do circuito usado para o controle do obturador.	67
Figura 27 -	Câmara de amostras usada para as medidas de transmitância diferencial.	68
Figura 28 -	Curvas de resposta em potência do monocromador para diferentes aberturas da fenda (Referência: manual do monocromador).	68
Figura 29 -	Circuito de polarização dos fotodiodos Hamamatsu. A seta indica a entrada de sinal por uma conexão BNC.	69
Figura 30 -	Circuito de polarização dos fotodiodos Newport. A seta indica a entrada de sinal por uma conexão BNC.	69
Figura 31 -	Esquema do condicionamento de sinais para os experimentos de bombeio e prova usando o método pulso-a-pulso.	70
Figura 32 -	Esquema elétrico do circuito integrador.	71
Figura 33 -	Circuito integrador rápido com o circuito integrado OPA660	72

Figura 34 -	Integrador rápido seguido de integrador lento. A resposta do primeiro estágio é uma simulação.	73
Figura 35 -	Integrador 1: integrador lento com ganho de 500 seguido de amplificador não inversor, com ganho variável de 2, 10 e 50.	74
Figura 36 -	Esquema elétrico do circuito amplificador operacional inversor.	75
Figura 37 -	Esquema elétrico do circuito amplificador operacional não inversor.	75
Figura 38 -	Circuito amplificador operacional em dois estágios, inversor e não inversor.	76
Figura 39 -	Esquema elétrico do circuito amplificador de instrumentação usado no método pulso-a-pulso.	77
Figura 40 -	Sinais amplificados dos três fotodiodos com o motor de passo ligado.	78
Figura 41 -	Sinais amplificados dos três fotodiodos com o motor de passo desligado.	79
Figura 42 -	Esquema geral de aquisição de dados usada neste trabalho. Os blocos mostram etapas do software de aquisição para os dois métodos usados, sensível a fase e pulso-a-pulso.	80
Figura 43 -	Estrutura química do MEH-PPV.	82
Figura 44 -	Respostas do fotodiodo 1 (FD1) medidas com um osciloscópio para pulsos com $1\mu\text{J}$ (linha contínua) e 10 nJ (linha com pontos) de energia.	85
Figura 45 -	Resposta dos integradores 1 (ganhos de 1000, 5000 e 25000) e 2 (ganhos de 5000, 50000 e 250000) para um sinal de 10 nJ.	85
Figura 46 -	Resposta dos integradores 1 (ganhos de 1000, 5000 e 25000) e 2 (ganhos de 5000, 50000 e 250000) para um sinal de 1 nJ.	86
Figura 47 -	Resposta dos integradores 1 (ganhos de 1000, 5000 e 25000) e 2 (ganhos de 5000, 50000 e 250000) para um sinal de 0,1 nJ.	86
Figura 48 -	Avaliação do nível de ruído nos dois métodos de detecção pulso-a-pulso e lock-in, São mostrados sinais de PA no ZnSe com bombeio em 480 nm e prova em 540 nm. Para o método pulso-a-pulso é mostrada uma curva de dinâmica. Para o método sensível a fase são mostrados pontos medidos para atrasos negativos e para atrasos positivos.	88

Figura 49 -	Espectro de estado excitado da amostra de ZnSe com bombeio em 2,6 eV e atraso de 30 ps.	89
Figura 50 -	Dinâmica da PA do ZnSe com bombeio em 2,6 eV (480 nm) e prova em 2,25 eV (550 nm)	90
Figura 51 -	Espectros de SE e de PL (normalizado) do MEH-PPV depositado por spin-coating sobre substrato de safira.	91
Figura 52 -	Espectros de estado excitado, de PL e de absorção de um filme de MEH-PPV (Ref. 63).	92
Figura 53 -	Dinâmica de estado excitado do MEH-PPV depositado por spin-coating sobre substrato de safira, com bombeio em 480 nm e prova em 610 nm.	93
Figura 54 -	Detalhe do transiente mostrado na Figura 53 para SE do MEH-PPV depositado por spin-coating sobre substrato de safira para bombeio em 480 nm e prova em 610 nm.	95
Figura 55 -	Espectros SE do MEH-PPV com bombeio em 480 nm e prova na faixa 470 – 680 nm em função do atraso entre bombeio e prova.	95
Figura 56 -	Dinâmicas em 500 e 570 nm para a amostra de MEH-PPV com bombeio em 2,6 eV (480 nm) e prova em 2,2 eV (linha com círculos) e 2,5 eV (linha com quadrados).	96
Figura 57 -	Espectros SE do MEH-PPV com bombeio em 388 nm e prova na faixa 540 – 690 nm em função do atraso entre bombeio e prova.	98
Figura 58 -	Dinâmica em 625 nm para a amostra de MEH-PPV com bombeio em 3,2 eV (388 nm) e 0,15 μ J e prova em 2,0 eV.	99
Figura 59 -	Espectros SE do MEH-PPV com bombeio em 345 nm e prova na faixa 475 – 700 nm em função do atraso entre bombeio e prova.	100
Figura 60 -	Dinâmica em 540 nm para a amostra de MEH-PPV com bombeio em 345 nm. Na inserção é mostrada a dinâmica nos primeiros ps.	101
Figura 61 -	Dinâmica em 620 nm para a amostra de MEH-PPV com bombeio em 345 nm. Na inserção é mostrada a dinâmica nos primeiros ps.	102
Figura 62 -	Dinâmica em 750 nm para a amostra de MEH-PPV com bombeio em 345 nm. Na inserção é mostrada a dinâmica nos primeiros ps.	102

Figura 63 -	Dinâmicas em 530 e 570 nm para a amostra de MEH-PPV com bombeio em 258 nm.	104
Figura 64 -	Espectros SE do MEH-PPV com bombeio em 258 nm e prova na faixa 480 – 550 nm em função do atraso entre bombeio e prova	104
Figura 65 -	Espectros SE do MEH-PPV com bombeio em 258 nm e prova na faixa 560 – 750 nm em função do atraso entre bombeio e prova.	106
Figura 66 -	Espectros SE do MEH-PPV com bombeio em 258 nm e prova na faixa 560 – 750 nm em função do atraso entre bombeio e prova.	106
Figura 67 -	Dinâmica em 530 nm para a amostra de MEH-PPV com bombeio em 258 nm. No detalhe é mostrada a subida da curva nos primeiros 500 fs.	106
Figura 68 -	Dinâmica normalizada para os comprimentos de onda de prova de 2,0 (630 nm), 2,2 (570 nm) e 2,4 eV (520nm) com bombeio em 258 nm.	107
Figura 69 -	Diagrama de energia mostrando os processo óticos que ocorre como consequência da excitação em 4,7 eV no MEH-PPV.	109
Figura 70 -	Layout do circuito impresso para o esquema da Figura 20. Vista superior (componentes), à esquerda; vista inferior, à direita.	121
Figura 71 -	Layout do circuito impresso para o esquema da Figura 20. Vista superior (componentes), à esquerda; vista inferior, à direita.	122
Figura 72 -	Layout do circuito impresso para o esquema da Figura 23. Vista superior (componentes), à esquerda; vista inferior, à direita.	122
Figura 73 -	Layout do circuito impresso para o esquema da Figura 25. Vista superior, à esquerda; vista inferior, à direita.	123
Figura 74 -	Layout do circuito impresso do obturador	123
Figura 75 -	Interface do primeiro módulo do software. Configuração da placa de aquisição e determinação do atraso entre o trigger do laser e a aquisição.	125
Figura 76 -	Interface do segundo módulo do software – Pulso-a-pulso. A aba ativada é a de otimização da detecção.	126

Figura 77 -	Interface do segundo módulo do software – Shot-by-shot. A aba ativada é a de dT/T .	127
Figura 78 -	Interface do módulo de medida do espectro de estado excitado	128
Figura 79 -	Interface do módulo de medida da dinâmica de estado excitado.	129
Figura 80 -	Interface do terceiro módulo do software – Lockin. A aba ativada é a de otimização da detecção e determinação do atraso zero.	130
Figura 81 -	Estrutura de sequência usada na construção do software de aquisição mostrando a primeira etapa: seção de configuração dos canais da placa de aquisição.	131
Figura 82 -	Módulo Trigger Delay. Mede os três canais na taxa de aquisição da placa e mostra-os na tela da mesma forma que um osciloscópio. Determina o tempo entre o disparo do laser e o máximo de intensidade de um dos pulsos, de escolha do usuário. Esse tempo será usado pelos demais módulos como o tempo de aquisição.	132
Figura 83 -	Estrutura de sequência usada na construção do software de aquisição mostrando a segunda etapa. Esta seção contém todo o código do programa, dividido em duas estruturas de abas, neste caso mostrando as abas Lockin, mais externa, e Excited State Spectrum, mais interna, que contém a estrutura de máquina de estado para a medida do espectro.	133
Figura 84 -	SubVI Close Shutter. Abre e fecha o obturador, dependendo se o canal digital está no nível 1 ou no 0.	133
Figura 85 -	SubVI Daq no limiar. Faz a aquisição de N pontos para cada um dos três canais R, S e P. Os pontos são armazenados em arrays.	134
Figura 86 -	SubVI I. Calcula dT/T no método sensível a fase. S_0 , P_0 e R_0 são os sinais com o bombeio bloqueado e S, R e P, com o bombeio livre. O cálculo é, então, $dT/T = \langle S \times 2 \times R_0 \times P_0 / (R \times \langle P \rangle \times S_0) \rangle$.	134
Figura 87 -	SubVI Stepper. Gerador de pulsos. Cada passo do motor de passo usado corresponde a dois pulsos. Essa estrutura gera um pulso alternando o sinal digital entre 0 e 1, por um tempo de 50 ms cada nível. Assim, para 50 passos são gerados 100 pulsos.	135

Figura 88 -	SubVI Chirp fix. Faz a correção do efeito do chirp do contínuo para cada comprimento de onda de prova.	135
Figura 89 -	SubVI Chirp. Calcula o efeito do <i>chirp</i> do contínuo para cada componente espectral do pulso de prova.	136
Figura 90 -	Estrutura que define a direção de movimento do monocromador, dependendo se o sentido é decrescente (True) ou crescente (False) em comprimento de onda.	136
Figura 91 -	Módulo Signal Optimization, no qual são medidos os três sinais, na taxa de repetição do laser, sempre no máximo de intensidade do sinal. Estrutura acima, aquisição dos sinais dos fotodiodos. Estrutura abaixo, controle do estágio de translação a partir da tela, com atrasos pré-definidos.	137
Figura 92 -	Etapa Config, na qual é definido o tempo em relação ao disparo do laser em que serão feitas as aquisições pela placa.	138
Figura 93 -	Etapa Initial positions, na qual o monocromador é levado à posição inicial com o estágio de translação fixo. 1) calculado o número de passos para o monocromador, 2) o monocromador é levado à posição inicial (subVI Stepper).	139
Figura 94 -	Etapa Zero, na qual o monocromador e estágio de translação são levados às posições originais, antes da medida. 1) cálculo da quantidade de passos e determinação da direção do monocromador, 2) o estágio de translação é levado à posição inicial (subVI move absolute), 3) o monocromador é levado à posição inicial (subVI Stepper).	140
Figura 95 -	Estrutura de escolha do passo na medida de dinâmica. Linear, passos igualmente espaçados, Exponencial, espaçados segundo uma regra exponencial, de modo que inicialmente são próximos, aumentando exponencialmente com o aumento do atraso.	141
Figura 96 -	Módulo referente à aba Excited State Dynamics do módulo Lock-in. Observa-se a estrutura de máquina de estado na etapa de medida de dT/T , ou seja, da dinâmica de estado excitado. Para essa etapa, 1) fecha obturador, 2) adquire N pontos dos três canais, 3) calcula a média dos três sinais, 4) mensagem para mudança da referência do laser para o chopper, 5) abre obturador, 6) adquire N pontos dos três canais, 7) calcula dT/T (subVI I), 8) movimenta o estágio de translação, 10) ponto é <i>plotado</i> . As etapas de 6 a 10 são repetidas até o término da medida.	141

- Figura 97 - Etapa Initial positions, na qual o monocromador e estagio de translação são levados às posições iniciais da medida. 1) O atraso inicial, digitado em ps, é convertido para mm, 2) é feita a correção do chirp para cada comprimento de onda selecionado, 3) é calculado o número de passos para o monocromador, 4) o monocromador é levado à posição inicial (subVI Stepper), 5) o estágio de translação é levado à posição inicial (subVI move absolute). 142
- Figura 98 - Módulo Shot-by-shot com a aba Excited State Spectrum selecionada. Observa-se a estrutura de máquina de estado na etapa de medida de dT/T , ou seja, do espectro de estado excitado. Para essa etapa, 1) monocromador é levado para a posição inicial, 2) fecha obturador, 3) adquire N pontos dos três canais, 3) calcula T_{off} , 4) abre obturador, 5) adquire N pontos dos três canais, 6) calcula T_{on} , 7) calcula dT/T , 8) corrige o chirp para o próximo comprimento de onda, 9) movimenta o estágio de translação, 10) movimenta monocromador, 11) ponto é *plotado*. 143
- Figura 99 - SubVI Daq_limiar. Módulo que adquire pontos com o critério Limiar pump, no qual quando o sinal do bombeio for menor do que uma determinada intensidade são armazenados valores zero para os três sinais. No final tem-se 3 arrays de N (pontos válidos) + X (pontos não válidos), que são transformados em 3 arrays de N pontos. 144
- Figura 100 - SubVI Arrays. Transforma um array de X pontos em um array de N pontos com um critério de exclusão de elementos. No caso, são excluídos os elementos menores do que zero. 144
- Figura 101 - SubVI T_{on} . Cálculo da transmitância da amostra não foto-excitada. $S / R = \text{sinal de prova} / \text{sinal de referência com cálculo da média}$. 145
- Figura 102 - SubVI T_{on} . Cálculo da transmitância da amostra foto-excitada. $S / R = \text{sinal de prova} / \text{sinal de referência}$. 145
- Figura 103 - SubVI dT/T . Cálculo pulso-a-pulso de $dT/T = (T_{on} - T_{off})/T_{off}$ normalizado pelo pulso bombeio P. 145
- Figura 104 - Estrutura dT/T . Módulo que faz a medida do sinal de transmitância diferencial no método pulso-a-pulso, usado para a determinação do atraso zero entre bombeio e prova. A sequência da medida pode ser observada pelo fluxo da verificação de erro(de cor rosa): 1) Fecha obturador, 2) adquire N pontos dos três canais, 3) calcula T_{off} , 4) abre/fecha obturador, 5) adquire N pontos dos três canais, 6) calcula T_{on} , 7) calcula dT/T . O estágio de translação é movido manualmente nessa etapa. 146

Figura 105 - Estrutura dT/T. Módulo que faz a medida da dinâmica no método pulso-a-pulso. A sequência da medida pode ser observada pelo fluxo da verificação de erro (de cor rosa): 1) Fecha obturador, 2) adquire N pontos dos três canais, 3) calcula T_{off} , 4) abre obturador, 5) adquire N pontos dos três canais, 6) calcula T_{on} , 7) calcula move dT/T, 8) move estágio de translação. Os passos de 5 a 8 são repetidos até o término da Medida.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CVD –	chemical vapor deposition ou deposição por vapor químico
EL –	Eletroluminescência
IR –	Infrared ou infravermelho
IRAV –	Infrared active vibrational modes
LCD –	liquid crystal display ou mostrador de cristal líquido.
MBE –	molecular beam epitaxy ou epitaxia por feixe molecular
MEH-PPV –	poli[2-metoxi-5-(2'-etilhexiloxi)-p-fenileno vinileno]
Nd:YAG	neodymium-doped yttrium aluminum garnet
NIR –	near infrared ou infravermelho próximo
NUV –	Near ultraviolet ou ultravioleta próximo
PA –	Photoinduced absorption ou absorção fotoinduzida
PL –	Photoluminescence ou fotoluminescência
PPV –	<i>poli</i> (para-fenileno vinileno)
SE –	stimulated emission ou emissão estimulada
SHG –	second harmonic generation ou geração de segundo harmônico
THG –	third harmonic generation ou geração de terceiro harmônico
UV –	ultravioleta

SUMÁRIO

1	POLÍMEROS CONJUGADOS	27
1.1	Introdução	27
1.2	Estrutura eletrônica	28
1.3	Objetivos da tese	32
2	ESPECTROSCOPIA ULTRARRÁPIDA DE BOMBEIO E PROVA	35
2.1	Técnica de bombeio e prova	35
2.2	Aplicações	38
3	ESPECTROSCOPIA DOS POLIMEROS CONJUGADOS	41
3.1	Espectroscopia estacionária	41
3.2	Espectroscopia resolvida no tempo	46
3.2.1	Excitação na primeira banda de absorção.	47
3.2.2	Excitação na segunda banda de absorção	51
3.2.3	Excitação na terceira banda de absorção	51
3.3	Panorama energético do MEH-PPV	51
3.4	Motivação e objetivos da Tese	54
4	INSTRUMENTAÇÃO PARA ESPECTROSCOPIA DE BOMBEIO E PROVA.....	55
4.1	Pulso de bombeio	56
4.2	Pulso de prova – Geração de supercontínuo	59
4.3	Componentes do aparato.....	66
4.3.1	Linha de atraso	66
4.3.2	Obturador.....	66
4.3.3	Câmara de amostras	67

4.3.4 Espectrômetro	69
4.3.5 Fotosensores.....	69
4.4 Condicionamento de sinais.....	71
4.4.1 Método pulso-a-pulso.....	71
4.4.1.1 Circuitos integradores	72
4.4.1.2 Circuitos amplificadores	75
4.4.2 Método de detecção sensível à fase – <i>lock-in</i>	78
4.4.3 Ruído elétrico	79
4.5 Aquisição e processamento de dados	81
5 AMOSTRA E METODO DE PREPARAÇÃO	83
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	85
6.1 Resposta do circuito integrador	85
6.2 Comparação entre os dois sistemas de aquisição	88
6.3 Bombeio na primeira banda de absorção em 2,6 eV (480 nm)	92
6.4 Bombeio no limiar entre primeira e segunda banda de absorção em 3.2 eV (388 nm)	97
6.5 Bombeio na segunda banda de absorção em 3,65 eV (345 nm).....	99
6.6 Bombeio na terceira banda de absorção em 4.8 eV (258 nm)	103
7 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS.....	111
REFERÊNCIAS	113
APÊNDICE A: Desenho das placas de circuito impresso	121
APÊNDICE B: Software de aquisição e processamento de dados.....	125
Interface do programa	125
Código.....	131

1 POLÍMEROS CONJUGADOS

1.1 Introdução

A pesquisa em polímeros conjugados é impulsionada, há aproximadamente duas décadas, por uma motivação comercial. Esses materiais têm potencial para substituir os semicondutores inorgânicos e a atual tecnologia de displays em aplicações como células fotovoltaicas e mostradores (*displays*), num futuro próximo*. A motivação é a necessidade desses aparelhos tornarem-se cada vez mais práticos, principalmente em relação ao tamanho e ao peso. Os polímeros são materiais perfeitos para isso, pois são leves e flexíveis, quanto às propriedades mecânicas, e semicondutores emissores de luz, quanto às propriedades optoeletrônicas, o que é uma vantagem em relação aos mostradores de cristal líquido (LCD – do inglês *Liquid Cristal Display*), por exemplo, que necessitam de iluminação externa.

Quanto ao aspecto tecnológico, os polímeros têm potencial para substituir parcialmente os semicondutores inorgânicos, pois são materiais com comportamento semicondutor análogo, embora com mobilidades eletrônicas muito mais baixas, possibilitando a fabricação de dispositivos semicondutores relativamente lentos, que vão desde mostradores¹ e fotovoltaicos^{2, 3}, passando por transistores^{4, 5, 6}, memória eletrônica⁷, até papel eletrônico⁸.

Quanto ao aspecto industrial, as principais vantagens são a facilidade de síntese e processamento dos polímeros, geralmente a partir de solução e as técnicas de deposição⁹, por jato de tinta ou processamento em rolo, por exemplo, em contraste com a técnica de evaporação usada para os semicondutores orgânicos de baixo peso molecular ou crescimento epitaxial (MBE – do inglês *Molecular Beam Epitaxy*, CVD – do inglês *Chemical Vapor Deposition*, etc) para os semicondutores inorgânicos, que demandam tecnologias caras, como alto vácuo.

No entanto, ainda faltam algumas questões a serem resolvidas antes que os polímeros conjugados possam concorrer comercialmente com os inorgânicos. O tempo de vida e a eficiência dos dispositivos poliméricos ainda são relativamente

* <http://www.oled-display.net/>, último acesso em 22/09/2012.

baixos¹⁰. As estratégias para aprimoramento desses itens vão desde a síntese de polímeros mais eficientes e resistentes a oxidação, técnicas mais eficientes de encapsulamento, até arquiteturas cada vez mais sofisticadas para construção de dispositivos^{3, 11}. Entretanto, os avanços tecnológicos podem ser bem mais significativos quando as causas daqueles problemas forem identificadas, como por exemplo, os mecanismos moleculares responsáveis pela limitação da eficiência e degradação dos dispositivos. Deve-se ressaltar que mesmo os processos óticos primários nesses materiais não são ainda completamente entendidos e não existe um consenso quanto à sua natureza. Para a compreensão desses mecanismos tem sido usado um arsenal de técnicas espectroscópicas^{12, 13, 14, 15, 16}, no entanto, muito se descobriu sobre os efeitos e pouco sobre as causas. A espectroscopia ultrarrápida pode muito auxiliar nesta tarefa, pois possibilita o estudo dos processos radiativos e não radiativos, na escala de tempo de femtossegundos (fs), permitindo a investigação da formação dos estados primários e sua evolução na escala de tempo de picossegundos (ps)¹⁷.

1.2 Estrutura eletrônica

A estrutura eletrônica dos polímeros conjugados está intimamente ligada à sua estrutura química, sendo consequência da sobreposição dos orbitais p_z , ou seja, das ligações π , como mostrado esquematicamente na Figura 1.

Figura 1 - Representação das ligações sp^2 entre dois átomos de carbono mostrando a ligação σ e os orbitais p_z , responsáveis pela a ligação π .

As ligações σ formam o esqueleto do polímero, com energia da ordem de 10 eV. As ligações π causam uma alternância entre as ligações simples e duplas, formando uma nuvem eletrônica ao longo da cadeia polimérica, como esquematizado na Figura 2. Nas ligações π , com energia entre 2 e 3 eV, variando com a estrutura química do polímero, os elétrons estão sujeitos a interação com o campo elétrico da luz na faixa espectral que se estende do vermelho ao ultravioleta (UV), 2 a 6 eV.

Figura 2 - Estrutura química de um polímero conjugado [poli(para-fenileno vinileno)] (PPV) mostrando a nuvem eletrônica formada pela alternância entre as ligações simples e duplas.

Há basicamente duas abordagens teóricas para a estrutura eletrônica dos polímeros conjugados, a molecular e a de semicondutores. Do ponto de vista molecular, o polímero é tratado como um conjunto de oligômeros com uma distribuição gaussiana de segmentos conjugados.¹⁸ Do ponto de vista da física do estado sólido, o polímero é um semicondutor unidimensional infinito com fortes interações elétron-fônon, em geral tratando as interações coulombianas e de correlação e interações intercadeia como perturbações, resultando em elétrons π deslocalizados ao longo da cadeia. As duas abordagens contribuem para o entendimento das propriedades físicas e são mais adequadas no limite do segmento conjugado pequeno, constituído por poucos monômeros (molecular), e no limite do segmento conjugado infinito, ou formado por um número muito grande de monômeros (estado sólido).

Quanto ao aspecto elétrico, um elétron (ou buraco) injetado em uma cadeia polimérica, via dopagem química ou fotoexcitação, provoca uma distorção das ligações C-C que se prolonga por alguns monômeros, sendo gerados dois níveis de energia no interior da lacuna¹⁹. Esse trecho da cadeia, carregado eletricamente, recebeu o nome de polaron e pode se mover livremente em três dimensões no

polímero, mas com maior mobilidade ao longo da cadeia polimérica. Esse fato dá origem ao fenômeno da eletroluminescência (EL), que pode ser explicado resumidamente da seguinte maneira: elétron e buraco são injetados em um filme polimérico e se deslocam até um eventual encontro, com a formação de um estado ligado ou par elétron-buraco, chamado de éxciton, que também pode difundir-se pelas cadeias poliméricas em três dimensões. A recombinação radiativa do par elétron-buraco produz a EL. Os processos envolvidos na eletroluminescência orgânica¹⁰ são, dessa forma: 1- injeção de carga, via eletrodos; 2- transporte de cargas, via *hopping*; 3- difusão dos portadores de carga pelas cadeias poliméricas, 4- formação de éxciton, processo que depende da mobilidade do material e da distribuição do campo elétrico na amostra e ; 5- recombinação radiativa.

Pode ocorrer também a interação entre dois polarons formando um bipolaron, energeticamente mais estável²⁰, gerando também dois níveis de energia no interior da lacuna¹⁶. No caso inverso, um fóton é absorvido pelo polímero formando um par elétron-buraco, com eventual separação de cargas e captura pelos eletrodos. Esse é o princípio de funcionamento dos dispositivos fotovoltaicos.

No caso da formação de um par elétron-buraco via fotoexcitação, a recombinação radiativa dá origem ao fenômeno da fotoluminescência (PL). A semelhança dos espectros de fotoluminescência (PL) e de EL levou a atribuir a tais fenômenos uma origem da mesma natureza.

Os polímeros, quando na forma de filmes ou em solução, estão sujeitos à formação de defeitos, tanto físicos (tal como torsão da cadeia devido a processos térmicos) como fotoquímicos (tal como a quebra da conjugação pela formação de carbonila devido à foto-oxidação da cadeia). Os dois tipos de defeitos diminuem o comprimento de conjugação, sendo que os últimos se caracterizam por níveis de energia no interior da lacuna²¹ e são responsáveis pela captura de portadores de carga ou éxcitons, com subsequente recombinação não radiativa.

Os polímeros conjugados, apesar da grande variedade de estruturas químicas, apresentam estruturas eletrônicas semelhantes, que lhes conferem um caráter semicondutor. A maior diferença de um polímero para outro é a energia de absorção e, conseqüentemente, a de emissão. Exemplos da semelhança na forma dos espectros de dois polímeros com estruturas diferentes podem ser vistos nas Figuras 3a) e 3b) que mostram, respectivamente, as estruturas químicas e os espectros de absorção e de emissão de um derivado do politiofeno²² e de um do

polifluoreno²³. Nota-se o deslocamento de energia do máximo de absorção e de emissão.

Figura 3 - Espectros de absorção e PL de derivados do: a) politiofeno¹⁹ e do b) polifluoreno²⁰.

Dentro de uma única família de polímeros tais energias podem variar dependendo de fatores como:

1. Temperatura: deslocamento para o vermelho do máximo de absorção em temperaturas baixas, consequência da diminuição dos efeitos térmicos de torção das cadeias;²⁴
2. Método de deposição: deslocamento para o vermelho de filmes depositados por *casting* em relação aos depositados por *spin-coating*,²⁵

Pode-se então tomar a similaridade eletrônica dos polímeros conjugados luminescentes como hipótese, de modo que entendendo um polímero, por exemplo o poli[2-metoxi-5-(2'-etilhexiloxi)-p-fenileno vinileno] – MEH-PPV, pode-se generalizar o resultado para os demais. Com esta suposição, é possível construir um quadro geral da estrutura eletrônica dos polímeros conjugados a partir dos resultados experimentais e dos teóricos na literatura científica para o MEH-PPV.

O MEH-PPV é um derivado solúvel do poli(para-fenileno vinileno) PPV, com a única diferença do deslocamento para o vermelho do máximo de absorção, causado pela adição das cadeias laterais. Foi escolhido neste trabalho por ser um dos polímeros conjugados luminescentes mais estudados, tanto pelas suas propriedades

ópticas quanto pela facilidade de processamento, fornecendo resultados suficientes para uma caracterização confiável do aparato experimental montado.

Nas seções seguintes será feita uma revisão da literatura sobre o MEH-PPV, considerando tanto os resultados da espectroscopia de absorção e emissão (estacionária) quanto de espectroscopias resolvidas no tempo.

1.3 Objetivos da tese

Este trabalho teve como proposta a implementação de um aparato para espectroscopia ultrarrápida de bombeio e prova, usando, a princípio, uma eletrônica de condicionamento de sinais simples e de baixo custo, e empregá-lo para investigar as propriedades ópticas fundamentais dos polímeros semicondutores luminescentes com excitação no ultravioleta (UV) e, com isso, completar algumas lacunas no conhecimento da estrutura eletrônica desses materiais.

O estudo de filmes finos de polímeros conjugados por meio da espectroscopia de bombeio e prova sofre complicações adicionais. As cadeias poliméricas sofrem foto-oxidação quando expostas a oxigênio (O_2) e luz, e, portanto, devem ser excitadas com baixos fluxos de fótons em ambiente a vácuo. Isto limita a energia de bombeio a uma fração de micro-Joule (μJ) acarretando um baixo sinal a ser detectado. Para obter boas medidas é necessário aumentar a sensibilidade de detecção. Valores típicos da transmissão diferencial ($\Delta T/T$) a serem medidos são da ordem de 1%, com ruído desejável menor que 0,1%. O aparato montado usa circuitos amplificadores para o condicionamento de sinais, o que possibilita a aquisição e processamento pulso a pulso. Esse método não convencional de medição apresenta como vantagens: i) a simplicidade do experimento em relação ao método convencional, com detecção sensível à fase, que usa amplificadores *lock-in* para o condicionamento dos sinais; ii) possibilita uma melhor estatística, a princípio; e iii) um custo mais baixo em relação aos equipamentos necessários, pois o circuito eletrônico pode ser construído com componentes comerciais e de fácil acesso.

No entanto, a sensibilidade obtida com os circuitos amplificadores foi abaixo da necessária, o que exigiu a montagem do aparato com o sistema de aquisição padrão, sensível a fase, com o *lock-in*. Tal montagem, juntamente com as técnicas

de geração de segundo harmônico (SHG – *second harmonic generation*) e geração de terceiro harmônico (THG – *third harmonic generation*) do laser de bombeio para a excitação das amostras, permitiu a realização dos estudos propostos.

Foi estudada a dinâmica da relaxação energética das fotoexcitações (éxcitons) produzidas por excitação óptica direta da segunda e terceira bandas de absorção do poli[2-metoxi-5-(2'-etilhexiloxi)-p-fenileno vinileno] MEH-PPV, respectivamente em 3,6 e 4,7 eV (345 e 258 nm). Tais bandas são citadas na literatura por aumentarem o sinal de fotocondutividade quando excitadas, em relação à banda no visível. No entanto, elas geram luminescência idêntica no visível,²⁶ o que implica em uma rápida relaxação não radiativa. O estudo da evolução dos estados mais energéticos é inédito na literatura, pois se considera a priori que a relaxação ocorre mais rapidamente do que a resolução temporal experimental. Os resultados mostram que a relaxação energética é muito rápida (menor do que 300 fs) e que a fotoexcitação na primeira e na segunda banda tem relaxação idêntica. Já a excitação da terceira banda, com máximo em 4,7 eV, produz uma banda de absorção fotoinduzida (PA), que evolui para emissão estimulada (SE) em um tempo menor do que 300 fs. Esse resultado é a primeira evidência da relaxação de bandas mais energéticas para a primeira banda responsável pela luminescência, e também de que existem estados mais energéticos do que os relatados na literatura.

2 ESPECTROSCOPIA ULTRARRÁPIDA DE BOMBEIO E PROVA

2.1 Técnica de bombeio e prova

Na técnica de bombeio e prova, uma amostra é excitada com um pulso de luz intenso e ultracurto, chamado de pulso de bombeio, com duração da ordem de 100 fs, que induz uma redistribuição de população entre os estados eletrônicos, alterando suas propriedades ópticas. Um segundo pulso, fraco, chamado de pulso de prova, cujo atraso relativo ao pulso de bombeio pode ser variado incide na região excitada da amostra. Ao mesmo tempo, uma réplica do pulso de prova incide em uma porção não excitada da amostra, servindo como referência para a determinação da variação relativa da transmitância, induzida pelo pulso de bombeio. Um contínuo de luz branca é usado como feixe de prova para investigar as variações de transmitância sobre uma ampla gama espectral. Os sinais de prova e de referência são medidos com um espectrômetro.

A Figura 4 representa um experimento de bombeio e prova.

Figura 4 - Representação esquemática de medidas da transmitância com a amostra foto-excitada, T_{on} , e da transmitância com a amostra não excitada, T_{off} . τ é o atraso entre os pulsos de bombeio e o de prova.

A transmitância da amostra excitada é chamada de T_{on} enquanto a transmitância da amostra não excitada é chamada de T_{off} . A transmitância diferencial é definida como:

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{T_{ON} - T_{OFF}}{T_{OFF}} \quad (1)$$

Na prática, o que ocorre na amostra é uma alteração da transmitância ótica devido à redistribuição de população entre os estados eletrônicos. A transmitância é definida como (conhecida como lei de Lambert-Beer)

$$T = \exp(-\sigma_{ij} n_i d), \quad (2)$$

em que $\sigma_{ij}(\lambda)$ é a seção de choque da transição eletrônica entre os estados i e j e n_i é a densidade de absorvedores ao longo da espessura, d , da amostra. Experimentalmente, é a transmitância diferencial entre a amostra excitada T_{on} e a amostra não excitada T_{off} , ou seja,

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{T_{on}}{T_{off}} - 1 = \frac{\exp(+\sigma_{10} n_1 d - \sigma_{12} n_1 d - \sigma_{01} (n_0 - n_1) d)}{\exp(-\sigma_{01} n_0 d)} - 1 \quad (3)$$

que, simplificando, fica:

$$\frac{\Delta T}{T} = \exp(+\sigma_{10} n_1 d - \sigma_{12} n_1 d + \sigma_{01} n_1 d) - 1 \quad (4)$$

e, para $\Delta T/T \ll 1$,

$$\frac{\Delta T}{T} \cong +\sigma_{10} n_1 d - \sigma_{12} n_1 d + \sigma_{01} n_1 d \quad (5)$$

de modo que a transmitância diferencial é proporcional à seção de choque da transição, à densidade de estados excitados e à espessura da amostra.

Conforme pode ser visto na Eq. (5), $\Delta T/T$ contém três tipos de sinal: transparência fotoinduzida (*photobleaching* - PB), correspondente ao último termo do segundo membro da Eq. (5), emissão estimulada (SE), primeiro termo do segundo membro da Eq. (5), e absorção fotoinduzida (PA), segundo termo do segundo membro da Eq. (5). PB é a redução da densidade ótica na região de absorção do estado fundamental ($\Delta T > 0$). É resultado de duas contribuições: depleção do estado fundamental e preenchimento do estado final; sua forma espectral remonta a da absorção do estado fundamental.

Na SE ($\Delta T > 0$), esquematizada na Figura 5, em que a incidência de um fóton provoca a emissão de dois fótons, com a mesma frequência e mesma fase do fóton incidente. É o processo de amplificação (ganho) devido a transições dos estados excitados ocupados para os estados vibrônicos desocupados, sua forma espectral remonta a da PL.

Figura 5 - Representação esquemática do fenômeno de emissão estimulada (SE). 0 representa o estado fundamental e 1, o estado excitado.

A PA, esquematizada na Figura 6, é associada a $\Delta T < 0$ e é devida a transições óticas dos estados recentemente ocupados (seguintes a foto-excitação) a estados mais energéticos.

Figura 6 - Representação esquemática do fenômeno de absorção fotoinduzida (PA). 1 representa o primeiro estado excitado e 2, um estado excitado de mais alta energia.

Do ponto de vista experimental, dois diferentes tipos de medida são realizados:

1. Espectro de estado excitado, com um atraso fixo entre bombeio e prova e varrendo o comprimento de onda do feixe de prova;
2. Dinâmica de estado excitado, com um comprimento de onda de prova fixa, pela seleção espectral na entrada do detector, e varrendo o atraso entre bombeio e prova.

O número de eventos por unidade de tempo fica limitado pela taxa de repetição do laser. O atraso entre bombeio e prova é determinado mecanicamente controlando os caminhos óticos dos dois feixes. Na verdade, $\Delta T/T$ varia em função do atraso entre os pulsos de bombeio e prova, fornecendo assim a dinâmica das populações de estado excitado $n(\tau)$. Depende também do comprimento de onda λ do pulso de prova, fornecendo informações espectroscópicas a respeito do estado excitado da amostra $\sigma(\lambda)$. Ou seja, ao analisar-se espectralmente o pulso de prova transmitido pela amostra determina-se experimentalmente $\Delta T/T(\tau, \lambda)$, a partir da qual é possível extrair $n(\tau)\sigma(\lambda)$. Assim, essa técnica permite determinar o espectro de absorção não linear e os tempos de resposta característicos, possibilitando a investigação dos processos óticos na escala de tempo ultrarrápida.

2.2 Aplicações

As aplicações da técnica de bombeio e prova vão desde o estudo de gases, com excitação e prova no ultravioleta de vácuo²⁷, ou no visível²⁸, passando por semicondutores inorgânicos²⁹ e biomoléculas³⁰, até espectroscopia de foto-emissão³¹. A sua importância no estudo dos polímeros conjugados será discutida no Capítulo 3.

Um aparato ideal para espectroscopia de bombeio e prova de polímeros conjugados deve considerar alguns aspectos. Primeiramente, deve ter resolução temporal e espectral, visto que polímeros conjugados apresentam processos óticos na escala de tempo de femto- a picossegundos, que se estendem do infravermelho próximo (NIR, do inglês *Near Infrared*) ao ultravioleta próximo (NUV, do inglês *Near Ultraviolet*). Além disso, a geração de portadores de carga nas cadeias poliméricas se manifesta por bandas IRAV^{49, 32}, no infravermelho médio (MIR, do inglês *Middle*

Infrared). Deve também possuir sensibilidade suficiente para medir sinais de transmitância diferencial da ordem de 10^{-2} , ou 1%, visto que amostras poliméricas sofrem processos de fotodegradação quando expostas a luz e oxigênio. Outro item muito importante a ser levado em conta é o tempo de medição, considerando que durante um experimento de bombeio e prova a amostra fica sujeita a excitações com fluências da ordem de dezenas de $\mu\text{J}/\text{cm}^2$, é bem possível que venha a se deteriorar se o tempo de exposição for muito longo, mesmo se mantida sob vácuo. Outro aspecto muito importante é quanto a relação sinal/ruído, que deve ser alta, o que significa um ruído da ordem de 10^{-4} , ou seja, 0,01%. Isso implica na necessidade de detectores e eletrônica com baixo ruído e blindagem adequada contra ruídos externos, presentes no ambiente. Além disso, o próprio laser pode sofrer instabilidades durante seu funcionamento, o que causaria diferentes condições experimentais no início e no final de um experimento.

A resolução temporal pode ser alcançada com o emprego dos lasers pulsados de femtossegundos. Já a preocupação a com resolução espectral levou ao desenvolvimento de diferentes métodos, cobrindo diferentes faixas de energia: 1,66 – 3,45 eV³³; 0,001 – 6,21 eV³⁴; 1,73 – 2,54 eV³⁵; 1,13 – 3,88 eV³⁶; 0,62 – 3,55 eV³⁷.

Quanto à relação sinal / ruído³⁸, algumas das abordagens foram:

- a modulação eletro-ótica dos dois feixes, de bombeio e de prova, possibilitando a discriminação dos efeitos causados por cada um dos pulsos^{39, 40},
- método pulso-a-pulso^{41, 42}, eliminando, a princípio, problemas como a instabilidade do feixe de prova.

Em relação ao tempo de medida, foram desenvolvidas técnicas de varredura rápida, que diminui o tempo da medida de aproximadamente 30 para cerca 5 minutos^{43,44}.

Houve também um esforço para a construção de sistemas de detecção e medida mais simples⁴⁵ e de baixo custo⁴⁶.

Na técnica considerada padrão para espectroscopia de bombeio e prova o feixe de bombeio é modulado por um *chopper* em uma determinada frequência (~100 Hz). O feixe de prova detectado por um fotodiodo é então amplificado por um *lock-in* referenciado na frequência do *chopper*. Desta maneira, somente as variações

provocadas pelo bombeio são medidas (ΔT), evitando os ruídos de 60 Hz da rede elétrica e de radiofrequência, do laser, por exemplo. Esse sinal é normalizado pelo sinal obtido com o bombeio bloqueado e com o *lock-in* referenciado na taxa de repetição do laser (T_{off}).

Na prática, podem ser usados dois métodos de aquisição, pulso-a-pulso e sensível a fase, com o amplificador *lock-in*. No primeiro existem duas maneiras de processamento dos sinais, calculando a transmitância diferencial para cada pulso, e por fim a média de $\Delta T/T$, ou tomando um número N de amostragens de cada sinal, calculando a média de cada sinal (T_{on} e T_{off}), e finalmente calculando $\Delta T/T$. A estatística do primeiro método é, a princípio, melhor do que a do segundo. Este último corresponde a uma subtração das médias dos sinais, como na medida dos espectros de estado excitado usando um espectrômetro. O amplificador *lock-in* realiza um processo intermediário: subtração da média durante a constante de tempo e não pulso-a-pulso.

3 ESPECTROSCOPIA DOS POLIMEROS CONJUGADOS

3.1 Espectroscopia estacionária

Nas espectroscopias estacionárias as amostras são continuamente irradiadas com um feixe de luz, estados excitados são continuamente criados e eliminados e eventualmente um estado estacionário é alcançado quando sua concentração permanece constante. As espectroscopias estacionárias são usualmente aplicadas na medição de espectros de absorção e emissão.

Miller, E. K. (1999)⁴⁷ fez um estudo sobre a absorção de estado fundamental polarizada do MEH-PPV na faixa de energia 2 – 6 eV, cujos resultados são mostrados na Figura 7 e resumidos na Tabela 1.

Figura 7 - Espectros de absorção obtidos por Miller, E. K. et al (1999)²³, em que uma amostra estirada de MEH-PPV é irradiada com luz polarizada. Para comparação é mostrado o espectro de uma amostra não estirada (*spin-cast*). As setas indicam o máximo das bandas de absorção, denominadas A₁, A₂, A₃ e A₄.

Esta é a faixa de energia experimentalmente possível, tanto em relação a fotoexcitação quanto à detecção, com equipamentos convencionais, considerando a carência de fontes de luz com energias superiores a essa e que a maioria dos

materiais absorve em energias acima desta faixa, dificultando a escolha de substratos adequados, por exemplo. Além disso, acima de 6 eV a absorção do ar faz com que todo o aparato óptico, da fonte ao detector, deva estar em ambiente de vácuo, o que complica significativamente os experimentos.

Tabela 1 - Resultados do estudo da absorção polarizada do MEH-PPV. A polarização da luz incidente é determinada em relação à direção de estiramento das cadeias.

Banda de absorção (eV)	Polarização
2,5	Paralela
3,6	Paralela
4,7	Razão (perpendicular : paralela) = 2:1
6,0	Paralela

A origem das bandas no espectro de absorção pode ser representado por um diagrama de energia, esquematizado na Figura 8.

Figura 8 - Diagrama de bandas de energia do MEH-PPV. As setas representam as transições óticas observadas no espectro de absorção.

Na Figura 8 mostra a posição energética dos estados singlete excitados, com transições permitidas por paridade a partir do estado fundamental, S_0 , de paridade par A_g , ou seja, estados excitados de paridade ímpar 1B_u . Desta forma, as bandas de

absorção do MEH-PPV podem ser atribuídas à transição do estado fundamental aos estados 1^1B_u , 2^1B_u , 3^1B_u e 4^1B_u .

A primeira banda de absorção, A_1 , é devida à transição entre as bandas $\pi-\pi^*$, é a que atraiu mais atenção, devido ao fato de ser a região de energia em que ocorrem os processos óticos e elétricos que tornam possível a construção de dispositivos optoeletrônicos com esses materiais. Quanto ao aspecto ótico, é a banda que define a luminescência do polímero, pois de acordo com a regra de Kasha⁴⁸ os estados excitados de mais alta energia rapidamente relaxam para o primeiro estado excitado, e é a partir desta banda que ocorre a recombinação radiativa ou fotoluminescência (PL).

As bandas mais energéticas foram muito pouco estudadas, principalmente por suposição da regra de Kasha, que afirma que os estados mais altos de energia relaxam para os mais baixos de mesma multiplicidade a partir de onde decaem radiativamente. Esses estados emissivos são atribuídos a éxcitons intracadeia. Tal comportamento é comumente ilustrado com o diagrama de Jablonski, Figura 9:

Figura 9 - Diagrama de Jablonski. Os estados singlete são indicados por S, os estados tripleto por T, CI indica conversão interna e CIS, cruzamento intersistema.

O diagrama esquematiza os processos de foto-absorção a partir do estado singlete fundamental S_0 para os estados singlete excitados, S_1 , S_2 e assim por diante. Os estados excitados relaxam não radiativamente, por conversão interna (CI) para S_1 , a partir do qual podem ocorrer os processos de relaxação radiativa para S_0 , fluorescência, ou cruzamento intersistema (CIS) para um estado tripleto (T) com subsequente relaxação radiativa para S_0 , fosforescência, ou não radiativa por CI para S_0 . A partir de S_1 pode ocorrer também a relaxação não radiativa por CI para S_0 . A escala de tempo desses fenômenos é aceita como sendo:⁴⁹

- conversão interna: <50 fs
- auto-aprisionamento de éxciton causado por distorção: ~100 fs
- transferência de energia intercadeia: 0,1 – 1 ps
- transferência de energia intracadeia: 0,01 – 0,1 ps
- fluorescência (recombinação do éxciton): ~1 ns
- fosforescência: ~ms

A partir dessas informações pode-se concluir que os estados emissivos são sempre os mesmos. Se assim não fosse, seria visto um deslocamento do máximo da PL para excitação no UV. A ausência desse deslocamento foi comprovada com o estudo da PL com excitação nas bandas mais energéticas do MEH-PPV, no UV¹⁸. Esse fato levou à suposição de que ocorre transferência de energia das cadeias menores para as maiores e/ou conversão interna. No entanto, a eficiência de luminescência, no visível, com excitação no UV é muito baixa (principalmente acima de 4,6 eV), como mostrado na Figura 10, o que indica que os estados excitados relaxam em sua maior parte não radiativamente, numa escala de tempo muito rápida.

Figura 10 - Espectros de PLE do MEH-PPV na forma de filmes depositados por spin-casting, casting e na forma de solução.¹⁸

Uma possibilidade é que a PL com excitação no UV seja proveniente somente a partir da excitação dos segmentos emissores, via conversão interna, de modo que os segmentos menores não contribuem com a PL, mas isso implica na não ocorrência ou em uma taxa de transferência de energia dos segmentos menores para os maiores muito baixa de modo que outros processos não radiativos sejam os responsáveis pela relaxação energética. Tal hipótese é pouco provável, sendo mais plausível que parte dos estados mais energéticos relaxem por CI para o éxciton emissor $1B_u$, do qual ocorre transferência de energia dos segmentos menores para os maiores (processo esquematizado na Figura 11), de onde finalmente ocorre a PL e a outra parte dos estados energéticos relaxem diretamente por CI para o estado fundamental $1A_g$, com probabilidade crescente para este último à medida que a energia de excitação aumenta. Outra possibilidade é a supressão da PL por defeitos, por exemplo, induzidos termicamente, com a captura de éxcitons⁵⁰.

Uma observação a ser feita é a queda acentuada na eficiência da PL quando excitada com energias acima de 4,6 eV. Essa região é relacionada, na literatura, com um estado de transferência de carga, devido ao aumento da fotocondutividade

do polímero, quando ali excitado. A queda na eficiência de PL pode então estar relacionada à captura de cargas por defeitos.

Figura 11 - Modelo de transferência de energia entre segmentos conjugados de diferentes comprimentos.

3.2 Espectroscopia resolvida no tempo

As espectroscopias resolvidas no tempo se baseiam na irradiação de uma amostra com uma fonte de luz cuja intensidade flutua como uma função do tempo. O exemplo mais simples de uma fonte deste tipo é o laser pulsado, que emite flashes de luz. Cada flash cria um conjunto de estados excitados, cuja evolução pode ser monitorada como uma função do tempo. As espectroscopias resolvidas no tempo fornecem informação cinética à custa de uma sensibilidade mais baixa comparada com as técnicas estacionárias.

Muito tem sido feito para o entendimento dos processos óticos nos polímeros conjugados. No entanto, a atribuição definitiva das excitações primárias não é uma tarefa simples e tem havido uma discussão científica constante ao longo dos anos, com alguns autores defendendo que a absorção ótica leva à formação de polarons, ou portadores de carga, e outros defendendo a fotogeração primária de éxcitons intra, e outros, intercadeia. Já os estados emissivos, cuja dinâmica pode ser estudada com o emprego da técnica de fotoluminescência resolvida no tempo, são atribuídos a éxcitons singleto intracadeia.^{51, 52}

A espectroscopia de bombeio e prova, em contraste com a estacionária, implica na transferência de população do estado fundamental para um estado excitado n^1B_u , com um subsequente pulso de prova que acessa as transições desse estado excitado para os estados de paridade par, m^1A_g . Como foi descrito em detalhes no capítulo 3, as bandas (picos no espectro de $\Delta T/T$ em função da

frequência do feixe de prova) observadas na espectroscopia de bombeio e prova podem ser positivas ou negativas e correspondem a emissão estimulada (SE, do inglês *Stimulated Emission*), absorção fotoinduzida (PA, do inglês *photoinduced absorption*) e transparência fotoinduzida (PB, do inglês *Photobleaching*).

Um aspecto em comum entre os estudos envolvendo a espectroscopia resolvida no tempo e a estacionária é o fato de que uma grande importância é dada ao primeiro estado excitado. No caso de experimentos de bombeio e prova, a excitação é, na maioria das vezes, em energias dentro da primeira banda de absorção, em torno do máximo ou pouco acima dele. Uma visão geral do que já foi feito em espectroscopia de bombeio e prova para o MEH-PPV e da evolução das discussões quanto às excitações primárias é dada na próxima seção.

3.2.1 Excitação na primeira banda de absorção.

Sinclair, M. B. et al (1992)⁵³, com bombeio na borda inferior da banda de absorção em 2,05 eV (606 nm) e prova na faixa 1,3 – 1,95 eV (956 – 637 nm), mediu uma banda PA no MEH-PPV centrada em 1,44 eV (863 nm), mas não pôde explicar sua origem. Sugeriu, no entanto, duas possibilidades, formação de **bipolarons** ou de **estados triplete**, com tendência a aceitar a última possibilidade, com base nos resultados de absorção de 2 fótons (2.05 + 2,05) eV ou absorção de 1 fóton 4.11 eV.

Hsu, J. W. P. et al (1994)⁵⁴, estudou o polímero poly(2-methoxy-1,4-phenylene vinylene) (M-PPV) estirado, com bombeio no início e no máximo da absorção, em 2,05 eV (606 nm) ou 2,33 eV (533 nm) (paralelo e perpendicular à direção das cadeias) e prova na faixa 0,2 – 0,5 eV (6212 – 2485 nm) e 1,25 – 2,3 eV (994 – 540 nm). Obteve o mesmo espectro para ambas as energias de bombeio. Mediu duas bandas PA, a banda já antes medida em 1,5 eV e uma outra em 0,5 eV, medida pela primeira vez. Atribuiu tais bandas a **pares de polaron**, a partir da seguinte argumentação: PA em 0,5 e 1,55 eV tem a mesma dinâmica, tempo de formação muito rápido, portanto não é triplete; PA linear e sublinear dependendo da intensidade de bombeio, excluindo a possibilidade de absorção de dois fótons; tempo de formação da PA menor do que 1 picossegundo, sendo improvável que seja pares elétron-buraco, que apresentam maiores tempos de formação; dinâmica da PA

diferente da PL, invariável com a temperatura, não sendo, portanto, éxciton singleto; a dependência linear com intensidade impossibilita ser bipolaron. Observou também que com excitação em qualquer energia dentro da banda o espectro tem sempre a mesma forma.

Yan, M. et al (1994)⁵⁵, estudou o polímero PPV, com bombeio em 2,44 eV (509 nm), com prova na faixa 1,97 – 2,37 eV (631 – 524 nm). Obteve SE em toda a faixa espectral estudada. Foi a primeira observação de SE em filmes de polímeros conjugados. Variando a energia de bombeio (2,44; 2,48; 2,59; e 2,70 eV) para a dinâmica, com $E_{\text{prova}} = 2,22$ eV, observou que há uma competição entre SE e PA, que a absorção afeta a dinâmica menos para menores energias de excitação e que, por isso, Samuel, I. D. W. et al (1993)⁵⁶ não observou emissão estimulada. Esta competição, juntamente com os fatos de que para energias de bombeio maiores os tempos da evolução da SE são maiores, diferentes dinâmicas de PA, SE e PL e tempo de formação da PA muito rápido, levou-o a concluir que a PA não se deve a éxcitons singleto, mas a **pares ligados de cargas**.

Yan, M. et al (1994)⁵⁷, estudou o MEH-PPV em solução, filme e blenda. Usou bombeio em 2,39 eV (520 nm) e prova na faixa 1,29 – 2,26 eV (963 – 550 nm). Em solução e na forma de blenda, PL, SE e PA foram atribuídas a **éxcitons singleto intracadeia**. Já nos filmes, PL e PA têm diferentes origens. Este estudo foi estendido por Rothberg, L. J. et al (1996)⁵⁸ levando em conta defeitos nas cadeias. Concluíram que a maior parte das fotoexcitações em filmes são **éxcitons intercadeia**, que decaem não radiativamente.

Maniloff, E. S. et al (1997)⁵⁹ estudou oligômeros e derivados do PPV com bombeio em 3,1 eV (401 nm) e prova na faixa 1,1 – 2,8 eV (1129 – 444 nm), sugerindo que as fotoexcitações intrínsecas em todos os poli(arilenos vinílicos) são **éxcitons intracadeia**.

Vacar, D. et al (1998)⁶⁰ estudou a dinâmica de estado excitado no MEH-PPV com prova na faixa 1,04 – 2,26 eV (1195 – 550 nm) em função da energia de bombeio de 2,22 a 3,11 eV (560 a 399 nm). Observou que as dinâmicas de SE e de PA são independentes da energia de bombeio dentro da banda e concluem que **PL, PA e SE são geradas a partir de estados relaxados**.

Kraabel, B. et al (2000)⁶¹ estudou vários polímeros, incluindo PPV automontado, com bombeio em 3,1 eV (401 nm), e prova na faixa 1,25 – 2,65 eV (994 – 469 nm). Mediu duas bandas de PA, uma em aproximadamente 1,2 eV

(dependente da intensidade de bombeio) e outra aproximadamente em 1,9 eV, e uma banda de SE, aproximadamente em 2,3 eV. Atribuiu a PA em 1,2 eV à **transição entre o éxciton singleto primário e um estado mais alto** e a banda em 1,9 eV à formação de **polarons** criados a partir de éxcitons via transferência de carga a um defeito ou dopante, ou via transferência de carga intercadeia em materiais puros.

Mais recentemente, Singh, S. et al (2008)⁶² estudou alguns derivados do PPV, incluindo MEH-PPV, na forma de filmes e em solução. Usou a faixa espectral 1,25 – 2,55 eV (994 – 487 nm) como prova e bombeio em 3.1 eV (401 nm). Para o filme de MEH-PPV mediram duas bandas PA em 1,33 e 1,66 eV, e duas bandas SE, em 2,05 e 2,25 eV. As bandas em 1,33 e as de SE foram atribuídas a **excitons singleto intracadeia** enquanto a banda em 1,66 eV foi atribuída a excímeros (ou **excitons intercadeia**).

O trabalho que usou a maior faixa espectral foi o de Sheng, C.X. et al (2007)⁶³, 0,14 – 2,7 eV (8874 – 460 nm), com bombeio em 3,2 eV (388 nm), cujo espectro é mostrado na Figura 12. Mediu quatro bandas PA, em 0,95 e 1,6 eV, que foram atribuídas a **excitons**, e em 0,35 e 1,4 eV, que foram atribuídas a **polarons**, além de uma banda SE em 1,9 eV e uma de PB em 2,25 eV. Concluiu que essas espécies excitadas são **geradas instantaneamente**.

Os processos óticos mostrados no espectro da Figura 12 podem ser esquematizados no diagrama de energia como mostrado na Figura 13. Com bombeio na banda A_1 , em 2,5 eV, são geradas duas bandas de PA, em 0,9 e 1,6 eV. A geração simultânea de polarons no material produz estados no interior da lacuna de energia, levando às transições permitidas para os estados P_1 e P_2 (transições em 0.35 e 1,4 eV). Com bombeio em 3,2 eV ocorre também a produção de polarons e a relaxação ultrarrápida para a banda $1B_u$, da qual são geradas as mesmas bandas de PA em 0,9 e 1,6 eV.

Figura 12 - Espectro de estado excitado do MEH-PPV. São mostradas quatro bandas de absorção, chamadas de P_1 , PA_1 , P_2 e PA_2 , além de uma banda de emissão estimulada (SE) e uma de *photobleaching* (PB). São mostrados também os espectros de PL e de absorção linear.

Figura 13 - Diagrama de energia esquematizando os processos óticos do espectro de absorção não linear do MEH-PPV. A seta azul indica a absorção do estado fundamental para o segundo estado excitado. A seta preta indica a relaxação não radiativa por conversão interna para o primeiro estado excitado. As setas verdes indicam a absorção fotoinduzida para os estados PA_1 e PA_2 e a seta laranja indica a emissão estimulada.

3.2.2 Excitação na segunda banda de absorção

Samuel, I. D. W. (1993), com bombeio em 3.94 eV (315 nm) e prova na faixa 1,38 – 2,48 eV (900 – 501 nm), mediu uma banda PA no PPV em toda a faixa espectral do pulso de prova e sugeriu uma **combinação de éxcitons singleto e tripleto** como origem.

Friend, R. H. et al (1997)⁶⁴ usou bombeio em 3,8 eV (327 nm) para comparar o espectro na faixa 1,7 – 2,5 eV (731 – 497 nm) do PPV puro com o foto-oxidado. Concluíram que o PPV apresenta eficiência mais alta de fotogeração de **éxcitons singleto** do que a mostrada por Yan, M. (1994)³⁴, além de que a ausência de emissão estimulada naquele trabalho deve-se à presença de defeitos nas cadeias.

3.2.3 Excitação na terceira banda de absorção

Moses, D. et al (2000)⁶⁵ estudou a geração de portadores de carga no PPV e no MEH-PPV, com bombeio em 4,7 eV (264 nm) e prova na região 0,12 – 0,21 eV (IRAV, do inglês *Infrared Active Vibrational Modes*).

Esse trabalho foi estendido por Miranda, P. B. et al⁶⁶ que investigou a fotoprodução ultrarrápida de polarons em MEH-PPV com excitação entre 2,3 e 6,2 eV e prova nos modos IRAV.

3.3 Panorama energético do MEH-PPV

Os resultados da espectroscopia estacionária e da resolvida no tempo são complementares. Independentemente da atribuição dada a cada banda, pode-se esboçar um quadro das transições óticas do MEH-PPV, mostrado na Figura 14.

No quadro, P1 e P2 são os níveis de polarons (portadores de carga), T1 e T2 são os estados tripleto. PA1 e PA2 são as bandas de absorção fotoinduzida. Em verde são os estados S₁ de mais baixa energia (cadeias mais longas) acessados

através de múltiplas transferências de energia intercadeia, a partir de onde ocorre a PL.

Algumas considerações devem ser feitas em relação ao quadro das transições óticas do MEH-PPV.

1. As bordas da banda S1 variam dependendo de fatores como temperatura, solvente, método de deposição etc.
2. A estrutura mostrada é intracadeia. Existem ainda as interações intercadeia, como transferência de energia ou de carga e excitações intercadeia.
3. Os níveis vibracionais não são mostrados.
4. A banda em 6,9 eV é uma banda cuja proposta é teórica, sem confirmação experimental.⁶⁷

Figura 14 - Diagrama de energia do MEH-PPV mostrando a estrutura eletrônica de bandas e os processos óticos, com base nos resultados da literatura. A representa absorção ótica, CI, conversão interna, PA, absorção fotoinduzida, CIS, conversão intersistema SE, emissão estimulada e PL, fotoluminescência.

3.4 Motivação e objetivos da Tese

O exposto nas seções anteriores deixa claro dois pontos principais:

- i) ainda há controvérsia na atribuição das bandas observadas nos espectros de absorção transiente em polímeros conjugados, cuja elucidação é importante para a correta interpretação dos processos fotofísicos primários nesses materiais;
- ii) as excitações nas bandas de absorção no UV (3 a 6 eV) foram relativamente pouco exploradas e pouco se sabe sobre o mecanismo e a dinâmica da relaxação energética até os estados de mais baixa energia, responsáveis pela PL no visível resultante da excitação no UV.

Esta tese visou explorar esse último ponto (ii) através da espectroscopia ultrarrápida de bombeio e prova, com excitação nas diversas bandas de absorção no UV e prova no visível, como esquematizado na Figura 15, a fim de investigar como, e quão rápido, ocorre a relaxação dos estados de alta energia para os estados responsáveis pela PL.

Figura 15 - Diagrama de energia mostrando as transições óticas correspondentes ao bombeio no UV, na segunda e terceira bandas de absorção do MEH-PPV.

4 INSTRUMENTAÇÃO PARA ESPECTROSCOPIA DE BOMBEIO E PROVA

Neste trabalho a técnica foi implementada usando os dois métodos de aquisição e processamento dos sinais: pulso-a-pulso e sensível à fase, com o amplificador *lock-in*.

A Figura 16 mostra o esquema do aparato experimental montado para espectroscopia ultrarrápida de bombeio e prova.

Figura 16 - Esquema do aparato experimental para espectroscopia ultrarrápida de bombeio e prova. FD1, FD2 e FD3 são, respectivamente, fotodiodo 1, fotodiodo 2 e fotodiodo 3; S-E, semiespelho; MC, monocromador.

O pulso de saída do laser de Ti:safira, CPA (*chirped pulse amplification*) 2000 Clark, com emissão em 775 nm, taxa de repetição de 1 kHz e duração do pulso de aproximadamente 150 fs, foi dividido por um divisor de feixe (*beamsplitter*) em dois feixes, um intenso com aproximadamente 400 μJ e outro fraco, com aproximadamente 100 μJ . O feixe forte foi usado para bombear um amplificador paramétrico ótico (OPA, do inglês *optical parametric amplifier*, Light Conversion – TOPAS), gerando luz sintonizável na faixa de 460 – 2000 nm, com energia de 5 a 50 μJ . O feixe fraco foi usado para geração de supercontínuo de luz branca. Os feixes foram direcionados por espelhos, na mesa ótica, para a estação experimental esquematizada na Figura 16, montada de maneira modular em uma placa

independente da mesa ótica, de modo que é possível movimentar todo o aparato sem a necessidade de desmontá-lo.

4.1 Pulso de bombeio

Para a excitação da amostra na região visível foi usado o OPA sintonizado em 480 nm (2,59 eV). Para estender a faixa espectral dos pulsos de bombeio para a região do UV, foi montada uma estação modular, sobre uma placa independente da mesa ótica, para geração de harmônicos do laser de bombeio, segundo e terceiro harmônicos em 388 nm e 258 nm, respectivamente.

A Figura 17 mostra o esquema para geração de segundo harmônico (SHG). O feixe do laser, 775 nm, com polarização horizontal e aproximadamente 400 μJ , passa por um cristal de BBO tipo I, de 1 mm de espessura, onde sofre processos óticos não lineares gerando um feixe de 388 nm. Os espelhos mostrados na Figura 17 são dielétricos e servem para filtragem do feixe proveniente do cristal, de modo que se obtém no final um feixe praticamente puro em 388 nm, com aproximadamente 100 μJ .

Figura 17 - Esquema do aparato ótico para geração de segundo harmônico do laser de bombeio.

Para a geração de SHG a partir da saída visível do OPA, foi usado o mesmo cristal de BBO inserido no caminho do feixe. Nesse caso, foi gerado um feixe de 345 nm a partir da saída em 690 nm com uma energia de aproximadamente 28 μJ , fornecendo um feixe de cerca de 2 μJ após o último espelho.

A Figura 18 mostra o esquema para geração de terceiro harmônico.

Figura 18 - Esquema do aparato óptico para geração de terceiro harmônico do laser de bombeio.

O feixe proveniente do primeiro cristal de BBO possui componentes de 388 e 775 nm, com polarizações ortogonais e um ligeiro atraso relativo, devido às suas diferentes velocidades de grupo no cristal. Para corrigir o atraso temporal e sincronizar os dois pulsos no segundo cristal de BBO (0,5 mm de espessura, tipo I), eles passam por uma placa birrefringente “*time plate*” que é inclinada para variar a velocidade de grupo de um dos pulsos, até que eles cheguem sincronizados no segundo cristal. Em seguida, os pulsos passam por uma lâmina de meia onda dual de ordem zero ($\lambda/2$ para 800 nm e λ para 400 nm), de modo que os dois pulsos tenham a mesma polarização (vertical), de maneira que ao passarem pelo segundo cristal de BBO seja gerado um feixe de 258 nm com polarização horizontal.

O feixe de bombeio, seja qual for a origem (laser, OPA, SHG ou THG) passa por um estágio de translação, o qual regula seu caminho óptico determinando o atraso em relação ao pulso de prova. É então direcionado à amostra por um espelho plano de alumínio, passando por uma lente de CaF_2 , com 20 cm de distância focal e um filtro de densidade neutra variável, densidade ótica de 0 a 2, e por um obturador.

Em uma medida de bombeio e prova o feixe de prova se sobrepõe completamente ao feixe de bombeio. Isto é necessário para que o sinal medido seja proveniente somente da região excitada da amostra.

A Figura 19 mostra o perfil do feixe de bombeio, $\lambda_{\text{bombeio}} = 480 \text{ nm}$, com aproximadamente 1,0 mm de diâmetro, a 13% do máximo de intensidade, medido na posição da amostra. Foi usado um perfilômetro de feixe ótico Newport.

Uma fração do pulso de bombeio (~ 10%, separada por uma lâmina de vidro, no caso do feixe visível, ou CaF_2 , no caso do feixe UV) foi monitorada por outro fotodiodo (FD3 S2281, Hamamatsu) para normalizar suas flutuações.

Figura 19 - Caracterização do feixe de bombeio proveniente do OPA ($\lambda = 480 \text{ nm}$), na posição da amostra. À esquerda acima é mostrada a imagem do feixe, à direita, o perfil gaussiano do pulso e à esquerda abaixo, informações extraídas do perfil gaussiano.

4.2 Pulso de prova – Geração de supercontínuo

A importância de um feixe ultracurto está no fato de que é o pulso de prova que determina a resolução temporal da medida. Além disso, o conteúdo espectral do pulso determina a faixa de energia, e, portanto, a natureza dos fenômenos óticos a serem investigados na amostra.

Para geração de supercontínuo, o feixe fraco passou por filtros de densidade neutra de modo a ser atenuado a uma energia de 1 a 2 μJ . Foi então focalizado por uma lente com distância focal de 10 cm em uma placa de safira de 1 mm de espessura, gerando luz branca com o espectro mostrado na Figura 20. O espectro cobre uma faixa de aproximadamente 700 nm, de 420 nm até aproximadamente 1150 nm (1,08 a 2,89 eV). Foi medido em duas etapas, uma no visível, na faixa de 400 a 800 nm, usando um espectrômetro da Ocean Optics (USB 4000), e outra no infravermelho, acima de 900 nm, com outro espectrômetro também da Ocean Optics (NIR Quest). Apresentou uma boa estabilidade (flutuação de cerca de 10%) e excelente padrão espacial, com instabilidades apenas devido a flutuações de potência e *chirp* do laser, durante algumas horas de funcionamento.

Figura 20 - Espectro do contínuo gerado na safira. O intervalo entre 800 e 900 nm deve-se ao filtro KG3 utilizado para a eliminação do componente de 775 nm do pulso de prova e à mudança de espectrômetro, sendo um para a faixa visível e outro para a faixa do infravermelho.

Fatores que influenciam no espectro do contínuo são a potência do laser incidente, o feixe de laser deve ser pouco intenso, aproximadamente $1 \mu\text{J}$, e o ajuste do foco da lente. A melhor posição de geração do contínuo pode não ser exatamente o foco, mas próximo dele. Variações da intensidade do laser provocam alteração da energia na posição ótima de geração, prejudicando a qualidade da luz branca gerada. Da mesma maneira, se a potência aumenta, o perfil espacial e a estabilidade do contínuo pioram subitamente, devido à fragmentação do filamento autofocalizado na placa de safira. Se a potência de bombeio atingir o limiar de dano a safira pode deteriorar, deixando de gerar contínuo naquele ponto. Assim, a estabilidade do laser é fundamental para um contínuo de qualidade.

Após a geração do supercontínuo, o feixe foi colimado por uma lente de sílica com distância focal de 19 mm e o feixe de excitação em 775 nm foi removido por dois filtros de cor do tipo KG3. O feixe de luz branca foi então dividido por um semi-espelho (S-E), no feixe de prova e no de referência, que foram direcionados para a amostra por um espelho côncavo com 20 cm de distância focal.

As Figuras 21 e 22 mostram os perfis espaciais dos feixes de prova e de referência, ambos com aproximadamente 0,3 mm de diâmetro a 13% do máximo de intensidade.

Após a amostra, os pulsos de prova e de referência passam por um monocromador para selecionar o comprimento de onda de prova e são detectados por meio de fotodiodos (FD1 e FD2 na Figura 16). É importante que a seleção espectral do pulso de prova ocorra após a amostra, visto que qualquer elemento dispersivo (filtro ou monocromador, por exemplo) alarga o pulso de prova, prejudicando a resolução temporal do experimento.

Figura 21 - Caracterização do feixe de prova. À esquerda acima é mostrada a imagem do feixe, à direita, o perfil gaussiano do pulso e à esquerda abaixo, informações extraídas do perfil gaussiano.

Figura 22 - Caracterização do feixe de referência. À esquerda acima é mostrada a imagem do feixe, à direita, o perfil gaussiano do pulso e à esquerda abaixo, informações extraídas do perfil gaussiano

A Figura 23 mostra uma medida do atraso do pulso de bombeio em relação a cada componente espectral do contínuo, devido ao *chirp* que o pulso de prova sofre ao passar pelos componentes óticos até chegar à amostra. De 500 a 760 nm ocorre um atraso de aproximadamente 1,2 ps, que varia de forma não linear com o comprimento de onda.

Figura 23 - Atraso relativo entre o pulso de bombeio e os componentes espectrais do pulso de prova devido ao *chirp* do contínuo, medido pelo sinal de PA em uma amostra de ZnSe excitada em 2,6 eV (480 nm).

Foi feito um ajuste, para cada curva, do qual foram determinados o atraso zero e a duração do pulso, mostrados na Tabela 2, usando a equação:

$$y = y_0 + \frac{A}{2} e^{\frac{\tau^2}{2LT^2}} e^{-(x-x_0)/LT} \left(1 + \operatorname{erf} \left(\frac{x-x_0}{\sqrt{2}\tau} \right) - \frac{\tau}{\sqrt{2}LT} \right) \quad (5)$$

Essa equação é a convolução de uma função degrau com uma gaussiana e um decaimento exponencial, em que A é a intensidade máxima do sinal de PA, τ é

um parâmetro que descreve a resolução temporal do experimento (a largura completa a meia altura da gaussiana é $\Delta t = 2,35 \tau$), LT é o tempo de vida do estado excitado e x_0 é a posição do atraso entre cada componente espectral do pulso de prova. A Figura 24 mostra, como exemplo, o ajuste da curva de dinâmica para o comprimento de onda de prova de 560 nm.

Figura 24 - Curva de ajuste da dinâmica no comprimento de onda de prova de 560 nm em que: A é a intensidade máxima do sinal de PA, τ descreve a resolução temporal, LT é o tempo de vida do estado excitado e x_0 é a posição do atraso relativo entre excitação e cada componente espectral do pulso de prova. Quadrados cheios: dinâmica de PA. Linha contínua: ajuste teórico.

A Tabela 2 mostra os resultados para os ajustes das dinâmicas na faixa espectral de 500 a 760 nm.

Na média, a resolução temporal obtida no ajuste foi de $\Delta t = 244$ fs ($\tau = 104$ fs) que, considerando a dispersão introduzida pelo OPA e todos os componentes óticos da montagem, é um valor compatível com a largura nominal do pulso do laser, de 150 fs.

Tabela 2 - Ajuste da dinâmica em ZnSe com bombeio em 2,6 eV (480 nm) para a determinação de t_0 , atraso entre pulso de bombeio e componentes espectrais do pulso de prova e τ , que descreve a resolução temporal do experimento.

λ_{prova} (nm)	t_0 (ps)	τ (fs)
500	0,081	126
520	0,248	107
540	0,393	106
560	0,523	96
580	0,635	93
600	0,745	103
620	0,846	112
640	0,89	101
660	1,02	106
680	1,08	117
700	1,15	117
720	1,19	79
740	1,271	99
760	1,279	100

A partir dos resultados da Tabela 2, foi feito um gráfico de t_0 x comprimento de onda de prova (λ_{prova}). Foi feito então um ajuste teórico da curva, mostrado na Figura 25, usando uma equação exponencial.

$$y = y_0 + A_1 e^{x/t_1} \quad (6)$$

Figura 25 - Curva de ajuste do atraso entre o pulso de bombeio e cada componente espectral do pulso de prova, devido ao *chirp* do contínuo.

A equação obtida a partir do ajuste foi usada para a correção do efeito do *chirp* do contínuo via software.

4.3 Componentes do aparato

4.3.1 Linha de atraso

A linha de atraso esquematizada na Figura 16 foi montada em um estágio de translação Newport de 25 cm de curso, com precisão de 1 μm .

A resolução do estágio de translação foi calculada por

$$c = \frac{2\Delta s}{\tau} \quad (7)$$

em que c é a velocidade da luz, Δs é o deslocamento do estágio de translação, correspondente à diferença de caminho ótico entre os pulsos de bombeio e de prova, τ é o atraso entre os pulsos causado por Δs e o fator 2 leva em conta o caminho de ida e volta do pulso de bombeio no estágio de translação. Assim, para um deslocamento de 1 mm ocorre um atraso de aproximadamente 67 ps. Dessa maneira, a resolução da linha de atraso é de 6,7 fs e o atraso máximo é de aproximadamente 1,7 ns.

O estágio de translação comunica via porta serial com o computador e os *drivers* de controle foram fornecidos pelo fabricante, em linguagem LabVIEW.

4.3.2 Obturador

O obturador foi construído com uma válvula solenóide, controlada por um circuito chaveador transistorizado e acionada por um canal digital da placa de aquisição. O esquema elétrico do circuito usado é mostrado na Figura 26. O canal digital fornece uma tensão de 5V. O solenóide foi alimentado por uma fonte de tensão contínua de 5,3 V. Foi usado um transistor chaveador modelo 2N2222.

Figura 26 - Esquema elétrico do circuito usado para o controle do obturador.

4.3.3 Câmara de amostras

A câmara de amostras, mostrada na Figura 27, foi construída na oficina mecânica do IFSC e tem as seguintes características:

1. Câmara de vácuo;
2. Portátil;
3. Com entrada para fluxo de N_2 líquido, para eventual resfriamento da amostra;
4. Sistema de aquecimento;
5. Termopar para controle da temperatura;
6. Quatro conexões elétricas para excitação elétrica das amostras, caso necessário;
7. Possibilidade de troca de janelas, de acordo com as energias envolvidas no experimento.

Figura 27 - Câmara de amostras usada para as medidas de transmitância diferencial.

4.3.4 Espectrômetro

O monocromador usado foi um Minichrom modelo 78022, da Edmund Optics, que apresenta as curvas de eficiência mostradas na Figura 28.

Figura 28 - Curvas de resposta em potência do monocromador para diferentes aberturas da fenda (Referência: manual do monocromador).

4.3.5 FOTOSSENSORES

Os fotodiodos usados foram:

- De área grande (1 cm^2) - da Hamamatsu, modelo S2281 ou da Newport, modelo 818UV.
- De área pequena ($\phi = 1 \text{ mm}$) – da Thorlabs, de silício (Si), modelo FDS 010.

Os circuitos de polarização usados para os fotodiodos no modo fotocondutivo são mostrados na Figura 29, para os fotodiodos Hamamatsu, e na Figura 30, para os fotodiodos Newport.

Figura 29 - Circuito de polarização dos fotodiodos Hamamatsu. A seta indica a entrada de sinal por uma conexão BNC.

Figura 30 - Circuito de polarização dos fotodiodos Newport. A seta indica a entrada de sinal por uma conexão BNC.

4.4 Condicionamento de sinais

4.4.1 Método pulso-a-pulso

A primeira etapa deste trabalho foi projetar e construir um circuito eletrônico para o condicionamento dos sinais provenientes dos fotodiodos. Para que pudessem ser lidos pela placa de aquisição de dados, os sinais dos detectores, com duração da ordem de dezenas a centenas de nanossegundos e amplitude da ordem de alguns milivolts deveriam ser condicionados, ou seja, alargados a aproximadamente $200\ \mu\text{s}$. Além disso, precisariam ser amplificados a amplitudes da ordem de 10 volts, tensão máxima de entrada na placa de aquisição. A Figura 31 mostra um esquema da idéia inicial para o condicionamento de sinais.

Figura 31 - Esquema do condicionamento de sinais para os experimentos de bombeio e prova usando o método pulso-a-pulso.

As vantagens deste método são:

1. A simplicidade de medição em relação ao método padrão, sensível à fase, tanto no que diz respeito ao aparato, quanto em relação à aquisição em si. Quanto ao aparato, apenas um circuito eletrônico amplificador substitui dois amplificadores *lock-in* e um *chopper*. Quanto à aquisição, após a etapa de alinhamento dos feixes na amostra e nos detectores, todo o processo é feito via software, enquanto com o *lock-in*, deve-se ter o cuidado de ajustar a fase

do sinal em relação à referência do *chopper*, além da configuração de escala, constante de tempo etc.

2. O processamento é feito pulso-a-pulso, o que, a princípio, melhora a estatística da medida, considerando que para que o *lock-in* forneça uma boa relação sinal/ruído deve-se ter uma constante de tempo alta (30 ms), muito maior do que o intervalo entre os pulsos do laser (1 ms).
3. O custo total de fabricação do circuito amplificador construído neste trabalho foi inferior a R\$ 100,00, considerando ainda que os componentes usados foram todos de fácil acesso, em qualquer loja de componentes eletrônicos. Um amplificador *lock-in* SR810, como um dos usados na segunda parte do projeto custa em torno de \$5.000,00, e um *chopper* com controlador, \$ 3000,00 em média.

Durante o projeto foram desenvolvidos e testados vários protótipos de circuitos, incluindo circuitos integradores rápidos, integradores lentos, amplificadores operacionais convencionais, amplificadores de instrumentação e integradores de baixo ruído e alta sensibilidade.

4.4.1.1 Circuitos integradores

Um circuito integrador⁶⁸, cujo esquema elétrico é mostrado na Figura 32, fornece na saída, V_s , um sinal que é a integração do sinal de entrada, V_e .

Figura 32 - Esquema elétrico do circuito integrador.

$$V_s = -\frac{1}{RC} \int_0^t V_e dt \quad (8)$$

O primeiro circuito projetado foi um integrador rápido (tempo de subida curto), para condicionar sinais dos fotodiodos de área pequena, com diâmetro de 1 mm, de silício (Si) ou arseneto de Gálio (GaAs), que produzem pulsos de dezenas a centenas de mV de amplitude e de curta duração, de 1 a 10 ns. Foi usado o amplificador operacional OPA660AP fabricado pela Burr-Brown.

O esquema do circuito integrador para pulsos de nanossegundo mostrado na Figura 33 foi obtido na folha de dados do OPA660AP e montado como indicado.. Os números 1 a 8 representam os pinos do circuito integrado. Os resistores e capacitores são externos ao circuito integrado. O esquema elétrico à esquerda mostra os capacitores usados como filtro na alimentação do circuito. O circuito sugerido pelo fabricante forneceu um pulso com largura de aproximadamente 1 μ s.

Figura 33 - Circuito integrador rápido com o circuito integrado OPA660.

Alterando-se o capacitor C_1 , de 27 ps para 39 ps, obteve-se um pulso de aproximadamente 4 μ s.

Como solução, foi adicionado à saída do integrador um segundo estágio integrador, lento, com o amplificador operacional LF356, conforme a Figura 34.

Figura 34 - Integrador rápido seguido de integrador lento. A resposta do primeiro estágio é uma simulação.

A Figura 34 mostra também a resposta esperada. Uma entrada de alguns ns é alargada a 4 μ s pelo primeiro estágio e a 200 μ s, pelo segundo. No circuito real, a saída do segundo estágio ficou saturada. O pulso de 4 μ s era muito largo para ser amplificado pelo amplificador operacional LF356 com os parâmetros usados. A largura temporal de 4 μ s foi o limite de resposta desse CI.

Substituindo o fotodiodo de área pequena por um de área grande (Hamamatsu, S 2281), de silício, em modo fotovoltáico, obteve-se uma resposta de aproximadamente 140 ns e, assim, somente o segundo estágio, integrador lento, foi suficiente para alargar o pulso a aproximadamente 200 μ s.

O uso do fotodiodo de área grande conferiu simplicidade à montagem do aparato ótico, uma vez que não seria necessário usar lentes para a focalização dos feixes nos fotodiodos. Além disso, como o pulso já tinha a largura desejada foi necessário somente um estágio amplificador após o integrador. Dessa maneira, foi projetado um circuito integrador com o CI LF356 seguido por um estágio amplificador operacional tradicional, também com o CI LF356, como mostrado na Figura 35. Este circuito será denominado a partir de agora de Integrador 1, com ganho do segundo estágio variável de 2, 10 e 50. O ganho do estágio integrador foi de 500, de forma que os ganhos totais do circuito foram 1000, 5000 e 25000.

Figura 35 - Integrador 1: integrador lento com ganho de 500 seguido de amplificador não inversor, com ganho variável de 2, 10 e 50.

Todos os circuitos foram constituídos de três módulos, um para cada sinal (bombeio, prova e referência), no entanto, foi mostrado o esquema elétrico de apenas um, pois os outros foram idênticos.

4.4.1.2 Circuitos amplificadores

Apesar de conseguir um desempenho excelente com o Integrador 2, o sinal após o monocromador era muito fraco, e com a amplificação tornou-se muito ruidoso. Os testes foram continuados com a aquisição de dois fotodiodos com 1 cm^2 de área da Newport, modelo 818UV. Esses novos fotodiodos, com o resistor de polarização adequado, forneceram como resposta um pulso com a largura temporal desejada, de modo que o condicionamento do sinal passou a consistir apenas na amplificação do sinal de saída dos fotodiodos.

Um circuito amplificador operacional⁷², pode ser montado em duas diferentes configurações, amplificador inversor e não inversor, cujos esquemas elétricos são mostrados na Figura 36 e 37, respectivamente.

Figura 36 - Esquema elétrico do circuito amplificador operacional inversor.

O ganho do amplificador operacional inversor é dado por:

$$V_s = -\left(\frac{R_F}{R_G}\right)V_e \quad (9)$$

Figura 37 - Esquema elétrico do circuito amplificador operacional não inversor.

O ganho do amplificador operacional não inversor é dado por:

$$V_s = \left(1 + \frac{R_F}{R_G}\right)V_e \quad (10)$$

O circuito foi construído em três módulos, cada módulo constituído por dois estágios amplificadores, como mostra a Figura 38. Para os sinais de prova e de referência, provenientes de fotodiodos no modo fotocondutivo (que fornece um sinal negativo), o primeiro estágio foi inversor e o segundo, não inversor. Para o sinal de

bombeio, proveniente de um fotodiodo no modo fotovoltaico (que fornece um sinal positivo), os dois estágios foram não inversores.

Figura 38 - Circuito amplificador operacional em dois estágios, inversor e não inversor.

Como os sinais dos amplificadores tradicionais continuaram muito ruidosos, foi construído um amplificador de instrumentação, seguido por um segundo estágio amplificador tradicional, cujo esquema elétrico é mostrado na Figura 39.

Figura 39 - Esquema elétrico do circuito amplificador de instrumentação usado no método pulso-a-pulso.

O amplificador de instrumentação⁷² foi o circuito que forneceu o desempenho mais próximo do esperado. Tem como vantagem a amplificação da diferença entre suas entradas, de modo que os sinais em modo comum, como o ruído elétrico proveniente da rede elétrica, são rejeitados e cujo ganho é dado por:

$$V_s = \left(1 + 2\frac{R_2}{R_G}\right)V_e \quad (11)$$

Na prática, o circuito consistiu de três módulos, dois amplificadores de instrumentação, para condicionamento dos sinais de prova e de referência, e um amplificador convencional, para condicionamento do sinal de bombeio, usado para normalização quanto às flutuações de potência do laser, visto que o sinal do pulso de bombeio é muito mais intenso do que os de prova e de referência.

Alguns cuidados na construção dos circuitos foram: a inclusão de um plano de terra, filtros capacitivos nas entradas de alimentação do circuito, filtros na entrada e na saída de sinal dos amplificadores (para limitar sua largura de banda), blindagem (caixa de alumínio) contra ruídos externos e conectores isolados da blindagem e da mesa ótica. O Apêndice A mostra os desenhos das placas de circuito impresso dos principais circuitos usados nesse trabalho.

4.4.2 Método de detecção sensível à fase – *lock-in*

Amplificadores *lock-in* são usados para detectar e medir sinais AC muito pequenos, até da ordem de 1 nV. A grande vantagem desses amplificadores é que podem ser feitas medições precisas mesmo quando o sinal é coberto pelo ruído. Para isso é usada uma técnica chamada de sensível à fase, pois ela destaca o componente do sinal a uma frequência específica de referência e fase. Os sinais de ruído em frequências diferentes da frequência de referência são rejeitados e não afetam a medição. O sinal de saída do *lock-in* é um sinal DC proporcional à amplitude do sinal.

Neste trabalho foram usados os fotodiodos de área pequena, no modo fotocondutivo na entrada de corrente dos *lock-in*. Foram usados dois amplificadores

lock-in, um SR 510 (analógico) para o sinal de referência (cujas referências foram a frequência de repetição do laser, 1 kHz) e um SR 810 (digital) para o sinal de prova. A frequência de referência para o feixe de prova foi inicialmente de 1 kHz (taxa de repetição do laser) para medir-se a transmissão T_{off} da amostra (com bombeio bloqueado). A seguir, trocou-se a referência deste lock-in para 90 Hz, determinada pelo chopper que modula o feixe de bombeio, medindo-se assim as variações de transmissão da amostra induzidas pelo feixe de bombeio ($\Delta T = T_{\text{on}} - T_{\text{off}}$), que é posteriormente normalizada por T_{off} e pelas flutuações do bombeio no *software*..

Para o sinal de bombeio foi usado um circuito amplificador tradicional e fotodiodo no modo fotovoltáico.

4.4.3 Ruído elétrico

Todos os cuidados tomados não puderam evitar ruídos que interferem diretamente na entrada do amplificador, como por exemplo, o proveniente do motor de passo que controla o monocromador, controlado por quatro canais digitais da placa PCI 6221. As Figuras 40 e 41 mostram sinais medidos pela placa de aquisição com o motor ligado e desligado, respectivamente, medidos pelo software de aquisição.

Figura 40 - Sinais amplificados dos três fotodiodos com o motor de passo ligado.

Figura 41 - Sinais amplificados dos três fotodiodos com o motor de passo desligado.

Foi feita então uma alteração no controlador dos motores e no software para que os motores fossem desligados durante a aquisição de dados, suprimindo então esse ruído elétrico.

4.5 Aquisição e processamento de dados

A placa de aquisição de dados usada foi uma PCI 6221 da National Instruments, de 16 bits de resolução e com taxa de amostragem de 250 kS/s. Como a placa não faz amostragem simultânea, na prática, a taxa de amostragem é de 83,3 kS/s por cada um dos três canais (feixes de prova, de referência e de bombeio), o que significa uma amostragem a cada 12 μ s. Os detalhes do *software* desenvolvido na linguagem LABView para automação dos experimentos, aquisição e processamento de dados, incluindo os dois métodos de aquisição (pulso-a-pulso e *lock-in*), são apresentados no Apêndice B.

A Figura 42 mostra um esquema geral para a aquisição de dados usada neste trabalho. Inicialmente, o tempo entre o disparo do pulso do laser e o máximo do sinal condicionado é determinado. A placa de aquisição fez todas as amostragens nesse tempo para que fosse medido somente o máximo de intensidade do sinal. A segunda etapa é a de otimização, que inclui alinhamento ótico e ajuste da escala de medida se necessário. O terceiro passo é a determinação do atraso zero entre o pulso de prova e o de bombeio. E, por fim, a ultima etapa é a de medida do espectro ou da dinâmica de estado excitado.

Figura 42 - Esquema geral de aquisição de dados usada neste trabalho. Os blocos mostram etapas do software de aquisição para os dois métodos usados, sensível a fase e pulso-a-pulso.

5 AMOSTRA E METODO DE PREPARAÇÃO

Foram estudadas as propriedades óticas de um filme fino do polímero conjugado MEH-PPV, cuja estrutura química é mostrada na Figura 43.

O MEH-PPV é um derivado do PPV obtido por meio da rota da cadeia lateral⁶⁹, a qual envolve a polimerização de um monômero contendo grupos laterais que induzem a solubilidade do polímero final. Assim, ele pode ser depositado na forma de filme fino sem a necessidade da etapa de conversão térmica a vácuo.

Figura 43 - Estrutura química do MEH-PPV.

Foi utilizado um polímero cedido pelo professor Alan J. Heeger, da Universidade da Califórnia em Santa Bárbara, com peso molecular $M_w \sim 1.000.000$ g/mol. O filme de MEH-PPV foi depositado por *spin-coating* sobre substrato de safira a partir de uma solução em tolueno.

Como a safira tem um índice de refração maior do que o polímero, não ocorre a formação de um guia de onda planar para a luminescência do polímero, que poderia levar a amplificação da emissão espontânea ao longo do filme, alterando a dinâmica de decaimento das fotoexcitações nesse regime de alta intensidade de bombeio.

A preparação da solução foi feita em atmosfera inerte (N_2) e o solvente era do tipo anidro. A concentração utilizada foi de 10 g/l (1 % w/v). O MEH-PPV foi dissolvido durante pelo menos 12 horas em agitação constante à temperatura ambiente.

Para a deposição do filme foi usada a técnica de *spin-coating*, na qual uma solução é gotejada no centro do substrato e submetida a forças centrífugas por um prato giratório. A espessura do filme formado por esta técnica depende da volatilidade do solvente, da viscosidade e concentração da solução, do tempo e velocidade angular da rotação.

Para a deposição da amostra de MEH-PPV foi utilizado um prato giratório a vácuo, PHOTO-RESIST SPINNER da Headway Research Inc, a 1000 rpm, por 120 segundos. A espessura do filme produzido nessas condições foi de aproximadamente 100 nm.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Resposta do circuito integrador

Os resultados obtidos na primeira etapa de testes dos circuitos, no laboratório do Grupo de Polímeros, usando um laser de Nd:YAG com pulsos de 30 picossegundos de duração e taxa de repetição de 20 Hz, e uma parte do feixe do laser como prova (apenas atenuado com filtros de densidade neutra), foram muito bons quanto ao ganho e à relação sinal/ruído como mostrados a seguir. No entanto, no laboratório do Grupo de Fotônica, usando o laser com pulsos de 150 fs de duração e 1 kHz de taxa de repetição, e com sinal do pulso de prova proveniente de supercontínuo gerado pela safira, o feixe tornou-se muito fraco após passar pela amostra e pelo monocromador. O circuito integrador, com o ganho do primeiro estágio de 500 e o segundo estágio com ganho variável de 2, 10 e 50 (chamado a seguir de Integrador 1), não teve amplificação suficiente para a medida do sinal do pulso de prova. Foi feita então uma alteração dos ganhos do segundo estágio do circuito, para 10, 100 e 500. O circuito redimensionado foi chamado de Integrador 2.

A Figura 44 mostra os sinais fornecidos pelo fotodiodo de área grande (1 cm^2) no modo fotovoltaico para um pulso de aproximadamente $1\mu\text{J}$ de energia, o que equivale a um sinal de 7,5 mV de pico medido pelo osciloscópio, e para um sinal de 7,5 mV atenuado por 100, ou seja, um pulso com cerca de 10 nJ de energia.

É importante salientar que as energias usadas para o bombeio das amostras foram uma fração de $1\mu\text{J}$, da ordem de 10% desse valor.

As Figura 45, 46 e 47 mostram as respostas dos circuitos Integradores 1 e 2, para pulsos de aproximadamente 10, 1 e 0,1 nJ de energia, respectivamente.

Figura 44 - Respostas do fotodiodo 1 (FD1) medidas com um osciloscópio para pulsos com 1 μJ (linha contínua) e 10 nJ (linha com pontos) de energia.

Figura 45 - Resposta dos integradores 1 (ganhos de 1000, 5000 e 25000) e 2 (ganhos de 5000, 50000 e 250000) para um sinal de 10 nJ.

Figura 46 - Resposta dos integradores 1 (ganhos de 1000, 5000 e 25000) e 2 (ganhos de 5000, 50000 e 250000) para um sinal de 1 nJ.

Figura 47 - Resposta Resposta dos integradores 1 (ganhos de 1000, 5000 e 25000) e 2 (ganhos de 5000, 50000 e 250000) para um sinal de 0,1 nJ.

Nota-se a ótima relação sinal/ruído para um pulso de 0,1 nJ de energia. No entanto, a energia média do contínuo foi inferior a essa, com estimativa da ordem de 10 pJ, energia próxima do limite de detecção dos fotodiodos comerciais mais sensíveis. Isso se deve ao fato de que o feixe usado para a geração de contínuo na safira foi da ordem de 1 μ J, gerando um feixe branco fraco, que ainda foi filtrado para eliminação do componente em 775 nm do feixe inicial, e selecionado espectralmente pelo monocromador da detecção, com largura espectral de aproximadamente 6 nm.

Para sinais menos intensos do que os mostrados, esse circuito não teve desempenho suficiente, fornecendo apenas ruído.

Os circuitos amplificadores, por outro lado, usados com os fotodiodos no modo fotocondutivo tiveram um melhor desempenho e permitiram a medição dos sinais em questão. Na próxima seção são mostrados os resultados dos testes com os circuitos amplificadores em comparação com os resultados obtidos com a aquisição sensível à fase, com os amplificadores *lock-in*.

6.2 Comparação entre os dois sistemas de aquisição

A Figura 48 mostra uma medida de dinâmica da absorção fotoinduzida por portadores de carga livres obtida em uma amostra de ZnSe, com excitação em 2,6 eV (480 nm) e prova em 2,3 eV (550 nm) usando o método pulso-a-pulso, com o circuito amplificador de instrumentação (sinal negativo). Foi obtido um limite de detecção de 0,7%, como pode ser observado pela flutuação do sinal para atrasos negativos.

Já com o método sensível à fase, com o amplificador *lock-in*, foi obtido um limite de detecção de 0.1%. O sinal medido pelo *lock-in*, apresentado na Figura 45, não representa a mesma dinâmica medida para o método anterior, apenas o sinal antes e depois do atraso zero. Por um problema com a versão do software utilizado naquele momento, o estágio de translação foi movido manualmente de um atraso negativo para um atraso ligeiramente positivo e fixo, para que fossem avaliados os níveis de intensidade do sinal e de ruído da medida. Observa-se também a

interferência do motor de passo, usado para controle do monocromador, como fonte de ruído (nesse caso, o limite de detecção aumentou para 0,4%). Esta é uma das fontes de ruído elétrico, o maior problema encontrado para a implementação do método pulso-a-pulso. Tanto o ruído de 60 Hz da rede elétrica, como os provenientes das várias fontes que usam transformador, por exemplo, demandaram esforços no sentido de aplicação de técnicas de redução de ruído.

Figura 48 - Avaliação do nível de ruído nos dois métodos de detecção pulso-a-pulso e lock-in, São mostrados sinais de PA no ZnSe com bombeio em 480 nm e prova em 540 nm. Para o método pulso-a-pulso é mostrada uma curva de dinâmica. Para o método sensível a fase são mostrados pontos medidos para atrasos negativos e para atrasos positivos.

O limite de detecção obtido com o método pulso-a-pulso foi compatível com o ruído elétrico presente no sinal amplificado dos fotodiodos. Este foi, portanto, o fator limitante do seu desempenho. Com a detecção sensível à fase, por outro lado, esse ruído pôde ser suprimido e o fator limitante passou a ser as flutuações do pulso de prova. No entanto, é possível ainda reduzir a contribuição do ruído elétrico de modo que ele seja desprezível frente às flutuações do contínuo, e obter o desempenho

esperado pelo método pulso-a-pulso. Isso exige uma análise cuidadosa da origem do ruído e será tratado posteriormente ao término desse projeto.

O aparato experimental com aquisição sensível à fase foi implementado, tendo como limitação apenas as flutuações do laser e não o ruído elétrico, obtendo-se uma flutuação de $\Delta T/T \sim 0,05\%$.

A Figura 49 mostra um espectro de estado excitado da amostra de ZnSe medido com a técnica sensível à fase. Evidencia a absorção fotoinduzida em toda a faixa espectral do pulso de prova, 1,78 a 2,5 eV (700 a 500 nm). A queda próximo a 2,4 eV (510 nm) deve-se, principalmente, a dois fatores:

- i) um pico de transparência induzida (*photobleaching*) na energia de excitação, 2,6 eV (480 nm);
- ii) a redução significativa das intensidades dos pulsos de prova e referência, devido, principalmente, à absorção linear da amostra e à instabilidade do contínuo (devido à instabilidade de potência do laser) nessa região espectral, tornando os resultados não muito confiáveis nessa faixa de energia.

Figura 49 - Espectro de estado excitado da amostra de ZnSe com bombeio em 2,6 eV e atraso de 30 ps.

A Figura 50 mostra a dinâmica de estado excitado da amostra de ZnSe medida com a técnica sensível à fase. Observa-se um sinal de $\Delta T/T \cong 1,2\%$, a ótima relação sinal/ruído, com nível de ruído menor do que 0,05% e a subida do sinal de absorção fotoinduzida, em aproximadamente 200 fs, limitada pela resolução temporal do aparato.

Figura 50 - Dinâmica da PA do ZnSe com bombeio em 2,6 eV (480 nm) e prova em 2,25 eV (550 nm)

Com o aparato montado e testado, foi iniciada a segunda etapa do trabalho, o estudo da evolução temporal do estado excitado do polímero conjugado luminescente MEH-PPV.

6.3 Bombeio na primeira banda de absorção em 2,6 eV (480 nm)

A Figura 51 mostra espectros de SE, na faixa 1,7 – 2,4 eV (740 – 520 nm) com atraso fixo em $\tau = 10$ ps, e de PL estacionária, na faixa 1,5 – 2,4 eV (860 – 530 nm), de uma amostra de MEH-PPV com bombeio em 2,6 eV (480 nm). Nota-se a semelhança entre os espectros de SE (transmissão diferencial positiva) e de PL, com a única diferença do deslocamento do máximo, devido à migração de éxcitons pela amostra até atingir os segmentos conjugados mais longos (de menor energia), a partir de onde ocorre a emissão na PL. Como essa migração ocorre na escala de dezenas de picossegundos, e a SE ocorre instantaneamente em relação ao pulso de prova, o espectro de SE não provém apenas dos segmentos mais longos, estando, portanto, deslocada para maiores energias.

Quanto à sensibilidade do aparato, pode-se comparar o espectro da Figura 50 ao obtido por Singh, S. et al (2008)⁶³, mostrado na Figura 51. Observa-se que a sensibilidade obtida é similar ou maior, na faixa espectral estudada, principalmente considerando que nas condições experimentais da Figura 51 a SE máxima é de apenas 0.7% de transmissão diferencial, enquanto na Figura 52 é de 5%. Esses dois resultados atestam a confiabilidade do aparato.

Figura 51 - Espectros de SE e de PL (normalizado) do MEH-PPV depositado por spin-coating sobre substrato de safira.

Figura 52 - Espectros de estado excitado, de PL e de absorção de um filme de MEH-PPV (Ref. 63).

A Figura 53 mostra uma medida da dinâmica de SE para um pulso de prova de 2,04 eV (610 nm) e atraso de até 300 ps. O gráfico mostra um sinal transmitância diferencial de 1,2%, com um ruído para atrasos negativos (sensibilidade da medida), como mostrado em detalhe ampliado na Figura 54, de aproximadamente 0,02%, o que está além da meta inicial do projeto. Este desempenho experimental está de acordo com os resultados obtidos na literatura³, ou seja, 10^{-4} .

Figura 53 - Dinâmica de estado excitado do MEH-PPV depositado por spin-coating sobre substrato de safira, com bombeio em 480 nm e prova em 610 nm.

A Figura 55 mostra espectros do MEH-PPV em função do atraso entre o pulso de bombeio e o de prova. Uma banda SE larga, em toda a faixa espectral do pulso de prova, de 1,8 a 2,6 eV (680 a 470nm), pode ser observada. Os máximos estão situados em aproximadamente 2,37, 2,26 e 2,02 eV (525, 550 e 615 nm).

Figura 54 - Detalhe do transiente mostrado na Figura 53 para SE do MEH-PPV depositado por spin-coating sobre substrato de safira para bombeio em 480 nm e prova em 610 nm.

Figura 55 - Espectros SE do MEH-PPV com bombeio em 480 nm e prova na faixa 470 – 680 nm em função do atraso entre bombeio e prova.

Acima de 2,34 eV (abaixo de 530 nm) ocorre a contribuição de SE e de PB, sendo que PB tem máximo acima de 2,53 eV (abaixo de 490 nm). Os máximos em 550 e 615 nm correspondem a bandas vibrônicas da SE dos éxcitons, respectivamente. Devido ao nível de ruído da medida, não se pode notar um deslocamento para o vermelho do espectro em função do atraso, o que era esperado na escala de tempo de alguns picossegundos, de acordo com resultados da literatura⁵³ que mostram que os segmentos conjugados menores transferem energia para os maiores.

A Figura 56 mostra as dinâmicas para energias do pulso de prova de 2,2 eV (570 nm), região de SE e de 2,5 eV (500 nm), região de PB.

Figura 56 - Dinâmicas em 500 e 570 nm para a amostra de MEH-PPV com bombeio em 2,6 eV (480 nm) e prova em 2,2 eV (linha com círculos) e 2,5 eV (linha com quadrados).

A dinâmica em 2,2 eV (570 nm) é mais lenta, com tempo de decaimento a zero maior do que 100 ps, similar ao mostrado na Figura 53. A dinâmica em 2,5 eV (500 nm), região de PB e SE, mostra uma dinâmica mais rápida, correspondendo à redução de população do estado fundamental e de migração de éxcitons para

energias menores. Com prova em 2,2 eV, máximo da PL, o início do decaimento é mais lento. Isso é uma indicação da ocorrência do processo de transferência de energia dos segmentos menores para os maiores, pois os éxcitons em segmentos longos (prova em 2,2 eV) são repopulados pela transferência de energia à medida que decaem, nas primeiras dezenas de picossegundos.

Quando excitado com energia de 2,6 eV (480 nm), o MEH-PPV apresenta uma banda de SE larga, abrangendo todo o espectro de prova medido, 1,8 a 2,8 eV (450 a 700 nm), para tempos muito curtos após o bombeio. Isso indica que as excitações na primeira banda relaxam numa escala ultrarrápida, dentro da resolução temporal do aparato. Esse resultado já é bem conhecido na literatura, como mostrado na seção sobre espectroscopia resolvida no tempo.

6.4 Bombeio no limiar entre primeira e segunda banda de absorção em 3.2 eV (388 nm)

A Figura 57 mostra espectros do MEH-PPV em função do atraso entre o pulso de bombeio e o de prova na região 2,3 a 1,8 eV (690 – 540 nm) para excitação com energia de 3.2 eV (388 nm). Ocorre uma banda SE larga, em toda a faixa espectral do pulso de prova, com máximos situados em aproximadamente 2,26 e 2,00 eV (550 e 620 nm). Pode-se observar também um deslocamento para menores energias da segunda banda vibrônica em poucos picossegundos. Esse deslocamento não é tão perceptível na primeira banda.

A queda em aproximadamente 2,26 eV (550 nm) deve-se a absorção do feixe de prova pela amostra, devido à absorção linear, à instabilidade na geração do contínuo e ao efeito de fotodegradação da amostra, que para esta energia de bombeio tornou-se mais importante do que para excitação de 2,6 eV.

Figura 57 - Espectros SE do MEH-PPV com bombeio em 388 nm e prova na faixa 540 – 690 nm em função do atraso entre bombeio e prova.

A Figura 58 mostra a dinâmica para um pulso de prova com 2,0 eV de energia (625 nm), segunda banda vibrônica da SE. Observa-se o decaimento a zero da banda em torno de 100 ps, apesar da curva de dinâmica ter ficado ruidosa. Esse ruído do sinal tem a maior contribuição de flutuações de potência do laser, acarretando uma flutuação no espectro do contínuo.

Com bombeio em 3,2 eV (388 nm), entre a primeira e a segunda bandas de absorção, ocorre o mesmo fenômeno que com excitação no máximo da primeira banda, ou seja, relaxação ultrarrápida para o primeiro estado excitado ($1B_u$). A diferença entre os resultados é que com bombeio em 3,2 eV (388 nm) nota-se mais facilmente o leve deslocamento espectral da segunda banda vibrônica da SE, em 2,0 eV (620 nm), para o vermelho, para tempos menores do que 20 ps. Esse deslocamento não é tão evidente para a primeira banda, em 2,26 eV (550 nm), provavelmente devido à sobreposição parcial desta banda com a banda de PB, que tem uma dinâmica mais lenta do que a SE. A subida do sinal de $\Delta T/T$ é limitada pela

resolução temporal com prova em 1,66 ou 2,30 eV (750 ou 540 nm), mas não em 2,00 eV (620 nm), pois há transferência de energia do pico inicial em 2,07 eV (600 nm) para o final em 1,97 eV (630 nm) em menos de 10 ps.

Figura 58 - Dinâmica em 625 nm para a amostra de MEH-PPV com bombeio em 3,2 eV (388 nm) e 0,15 μ J e prova em 2,0 eV.

6.5 Bombeio na segunda banda de absorção em 3,65 eV (345 nm)

A Figura 59 mostra espectros do MEH-PPV em função do atraso entre o pulso de bombeio e o de prova na região de 1,8 a 2,6 eV (700 – 475 nm). Nos primeiros 100 fs há uma banda SE entre 2,2 e 2,5 eV (560 e 490 nm) e duas bandas PA, uma acima de 2,5 eV (abaixo de 490 nm) e uma banda larga abaixo de 2,2 eV (acima 560 nm). Nos primeiros 200 fs, tais bandas evoluem para a SE que se estende em todo o

espectro do contínuo. A situação neste caso é similar a da Figura 57. No entanto, a melhor qualidade da medida em relação ao espectro da Figura 57 permite observar a banda de PB em torno de 2,5 eV (490 nm), que tem dinâmica mais lenta.

Figura 59 - Espectros SE do MEH-PPV com bombeio em 345 nm e prova na faixa 475 – 700 nm em função do atraso entre bombeio e prova.

A melhora na qualidade das medidas se deve a fatores como:

1. Correto alinhamento dos fotodiodos: o alinhamento dos feixes de prova e de referência sobre os fotodiodos de área pequena, com 1 mm de diâmetro, foi crítico, com a necessidade do uso de lentes para a focalização dos feixes, de modo que uma pequena alteração no caminho dos feixes poderia provocar a saída do feixe da superfície do fotodiodo, com a queda no sinal.
2. Boa sobreposição espacial entre os pulsos de bombeio e de prova, condição que fornece um sinal mais intenso.
3. A qualidade do contínuo gerado na safira, condição necessária para que o espectro se estendesse do azul ao infravermelho. Um contínuo de baixa qualidade apresenta o espectro deslocado para o vermelho.

4. Escolha adequada do fundo de escala de medida do *lock-in*. O espectro do contínuo apresenta maior intensidade próximo do comprimento de onda de emissão do laser, 775 nm. A intensidade diminui à medida que o comprimento de onda decresce, de modo que a escala no início da medida, próximo de 700 nm, deve ser reajustada no final, para comprimentos de onda menores do que 500 nm.

A Figura 60 mostra a dinâmica de SE para um pulso de prova de 2,3 eV (540 nm). O sinal de SE tem uma subida rápida, dentro da resolução do aparato, aproximadamente 200 fs. Ocorre uma queda rápida nos primeiros 20 ps e uma queda lenta a partir daí, maior do que 300 ps.

Figura 60 - Dinâmica em 540 nm para a amostra de MEH-PPV com bombeio em 345 nm. Na inserção é mostrada a dinâmica nos primeiros ps.

Já a dinâmica da SE em 2,0 eV (620 nm), mostrada na Figura 61, é bem diferente, apresenta uma subida mais lenta e queda a zero em torno de 200 ps.

Figura 61 - Dinâmica em 620 nm para a amostra de MEH-PPV com bombeio em 345 nm. Na inserção é mostrada a dinâmica nos primeiros ps.

A Figura 62 mostra a dinâmica de SE em 750 nm. O sinal de PA tem uma subida rápida, menor do que 300 fs. Ocorre uma queda rápida nos primeiros 10 ps e uma queda lenta a partir daí até tempos maiores do que 300 ps.

Figura 62 - Dinâmica em 750 nm para a amostra de MEH-PPV com bombeio em 345 nm. Na inserção é mostrada a dinâmica nos primeiros ps.

Em resumo, com bombeio em 3,6 eV (345 nm), máximo da segunda banda de absorção, há bandas de PA acima de 2,6 eV (abaixo de 480 nm) e abaixo de 2,2 eV (acima de 560 nm) que evoluem para SE em tempos menores do que 200 fs. Entre essas bandas há uma banda de SE que se forma dentro da resolução temporal do aparato. Na Figura 59 fica bem evidente o deslocamento espectral da SE, em suas duas bandas vibrônicas, bem como a recuperação mais lenta da população do estado fundamental, refletida na dinâmica do PB em torno de 490 nm. Assim, ocorre uma relaxação ultrarrápida de $2B_u$ para $1B_u$. A partir de $1B_u$ não ocorre PA para tempos maiores do que 200 fs na faixa espectral investigada. Se PA fosse a partir de $1B_u$, haveria uma banda A_g em 4.7 eV. Se for a partir de $2B_u$ haveria uma banda em 6 eV. Na resolução temporal do aparato pode ocorrer as duas coisas, no entanto não existe relato na literatura sobre bandas A_g nessas energias, além de que existe um contraste com os resultados com bombeio em 480 nm em que não ocorrem essas bandas de PA.

6.6 Bombeio na terceira banda de absorção em 4.8 eV (258 nm)

A Figura 63 mostra duas medidas da dinâmica, em 2,2 e 2,3 eV (530 e 570 nm), com bombeio em 4.8 eV, em uma amostra de ZnSe. Essas medidas foram feitas para estimar erro de ajuste de atraso zero, lembrando que a correção é feita no instante da medição automaticamente via software. Como pode ser visto, o desvio do zero para os dois comprimentos de onda é de aproximadamente 50 fs, valor aceitável dentro da resolução temporal do aparato.

Figura 63 - Dinâmicas em 530 e 570 nm para uma amostra de ZnSe com bombeio em 258 nm.

A Figura 64 mostra espectros de SE do MEH-PPV em função do atraso entre excitação e prova na faixa espectral 2,26 a 2,59 eV (550 – 480 nm). Nos primeiros 100 fs há uma banda de PA, larga e intensa, para comprimentos de onda menores do que 510 nm, que evolui para SE + PB para em um tempo menor do que 250 fs.

Figura 64 - Espectros SE do MEH-PPV com bombeio em 258 nm e prova na faixa 480 – 550 nm em função do atraso entre bombeio e prova.

A Figura 65 mostra espectros SE na faixa espectral 750 – 560 nm (1,66 – 2,22 eV). Nos primeiros 150 fs há uma banda de PA, larga e fraca, na faixa espectral entre 640 e 750 nm e uma banda mais estreita e também fraca, entre 560 e 630 nm. A primeira ocorre numa região onde normalmente se espera PA, mas a segunda está justamente na região espectral onde usualmente se observa SE. Ela entretanto evolui para SE em um tempo menor do que 300 fs.

Figura 65 - Espectros SE do MEH-PPV com bombeio em 258 nm e prova na faixa 560 – 750 nm em função do atraso entre bombeio e prova.

A Figura 66 mostra espectros de SE na faixa espectral 750 – 575 nm com resolução temporal melhor do que a da Figura 64. Nos primeiros 100 fs há uma banda de PA larga, mas muito fraca, que estende por toda a faixa espectral do pulso de prova, com evidência da banda de PA com máximo em aproximadamente 580 nm.

Figura 66 - Espectros SE do MEH-PPV com bombeio em 4,8 eV (258 nm) e 0,15 μJ e prova na faixa 560 – 750 nm em função do atraso entre bombeio e prova.

A Figura 67 mostra a dinâmica de SE em 530 nm. Ocorrem uma subida lenta, compatível com a Figura 64, uma queda rápida, nos primeiros 10 ps, e uma queda lenta a partir daí, com tempo de decaimento maior do que 300 ps.

Figura 67 - Dinâmica em 2,3 eV (530 nm) para a amostra de MEH-PPV com bombeio em 258 nm. No detalhe é mostrada a subida da curva nos primeiros 500 fs.

A Figura 68 mostra as dinâmicas normalizadas de SE em 520, 570 e 630 nm no primeiro ps.

Figura 68 - Dinâmica normalizada para os comprimentos de onda de prova de 2,0 (630 nm), 2,2 (570 nm) e 2,4 eV (520nm) com bombeio em 258 nm.

A subida do sinal de SE é instantânea para 520 nm, possivelmente com um atraso em relação ao bombeio, dentro da resolução experimental. Aparentemente o PB compete eficientemente com a PA estreita inicialmente, dando um sinal positivo, ou seja, subida inicial por PB competindo com queda até aproximadamente 100 fs devida a PA. A SE + PB tem um decaimento inicial rápido, mas em tempos maiores do que 20 ps cai lentamente, talvez devido à parcela de PB residual, de forma similar à Figura 67.

Para 570 e 630 nm ocorre uma competição em tempos curtos (até 300 fs) entre PA e SE, com uma subida do sinal de SE gradualmente mais lenta à medida que aumenta o comprimento de onda. A PA estreita aparece bem no início e

rapidamente ocorre a subida por SE dos éxcitons relaxados, mas a subida parece ser gradualmente mais lenta quando o comprimento de onda de prova aumenta de 520 a 630 nm passando por 570 nm, como pode ser visto na Figura 67, devido à transferência de energia inicial (deslocamento espectral). Em 620 nm, onde só há SE, há um decaimento rápido que em longos tempos (~ 100 ps) vai a zero. Em 750 nm ocorre a PA devido a éxcitons e talvez polarons, de modo que esses últimos também geram uma banda de PA em tempos longos (> 100 ps), depois que os éxcitons já relaxaram.

Com bombeio em 4,8 eV (258 nm) a situação é diferente dos casos com bombeio em 2,6 ou 3,7 eV. Até um tempo em torno de 100 fs há apenas uma banda de PA que se estende de 560 a 750 nm e outra, abaixo de 510 nm. Em aproximadamente 150 fs, existem duas bandas de PA, uma estreita entre 550 e 610 nm e outra acima de 640 nm. A origem da PA estreita não é óbvia. Com a resolução temporal do aparato não é possível afirmar se o que se vê em aproximadamente 100 fs já não é resultado da relaxação a partir da excitação inicial para o estado $1B_u$. Por outro lado, essa banda não pode ser devida a uma transição do estado $1B_u$ para um estado A_g relacionado ao estado $3B_u$, com energia de aproximadamente 4,7 eV, após relaxação das excitações para $1B_u$, pois, apesar de ter a energia correta, não ocorre PA nessa energia com bombeio em 2,6 eV (480 nm). Além disso, não existe relato de tal estado na literatura. Se originada a partir do estado $3B_u$, a banda de PA corresponde a uma transição para um estado com energia em torno de 7,0 eV. Uma possível atribuição a essa banda de PA seria a transição $3B_u - xA_g$, em que esse estado final foi proposto teoricamente⁶⁸ mas nunca antes acessado experimentalmente. As bandas de PA devem estar relacionadas, pois todas desaparecem aos 250 fs e dão lugar a SE mais a PB usuais, sendo provavelmente absorção dos estados excitados para bandas ainda mais energéticas. De qualquer forma, essa transição ultrarrápida de PA para SE em menos de 300 fs é uma indicação inequívoca da relaxação das bandas mais energéticas para o estado $1B_u$, de onde eventualmente ocorre a PL. Pela primeira vez tal relaxação foi resolvida no tempo em polímeros semicondutores.

A Figura 69 mostra um diagrama de energia em que é esquematizado o que foi exposto sobre a excitação em 4,8 eV. A banda $3B_u$ é acessada diretamente com bombeio no UV, a partir da qual é gerada uma banda de PA em 2,2 eV. Essa banda, se não for resultado da relaxação $3B_u \rightarrow 1B_u$, representa uma banda xA_g , com

máximo em 6,9 eV. Após 300 fs, a excitação do estado $3B_u$ relaxa para os éxcitons menos energéticos, de onde ocorre a SE.

Figura 69 - Diagrama de energia mostrando os processo óticos que ocorre como consequência da excitação em 4,7 eV no MEH-PPV.

7 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

Este trabalho teve dois objetivos, a implementação de um aparato experimental para espectroscopia ultrarrápida de bombeio e prova e a sua aplicação no estudo dos processos óticos em escala ultrarrápida do polímero conjugado luminescente MEH-PPV, sob excitação no ultravioleta (UV).

Na primeira etapa do trabalho foi projetado e construído o circuito eletrônico de condicionamento de sinais para detecção pulso-a-pulso, não convencional. Duas vantagens do uso desse circuito foram a simplificação do experimento de bombeio e prova e o baixo custo. No entanto, obteve-se uma sensibilidade de 0.7%, bem acima de 0,1%, sensibilidade mínima adequada para o estudo de filmes finos poliméricos. Foi então montado o aparato padrão, com amplificadores *lock-in*, obtendo-se uma sensibilidade compatível com os resultados da literatura, acima de 0,1%, com melhores resultados alcançando 0,02%, o que permitiu o estudo de filmes finos de polímeros semicondutores.

Na segunda etapa, foram investigadas as propriedades óticas do MEH-PPV com excitação no UV, usando para tanto as técnicas de geração de segundo harmônico (SHG) e geração de terceiro harmônico (THG) a partir do laser de Ti:safira e a partir do OPA. Para o pulso de prova foi usada luz branca, gerada pela focalização de parte do feixe do laser em uma placa de safira. A confiabilidade do aparato experimental foi testada com medidas de transmitância diferencial com bombeio na primeira banda de absorção, em 2,5 eV, energia em que a literatura científica é abundante em resultados.

Especificamente, foi estudada a evolução da emissão estimulada proveniente da excitação da segunda e terceira bandas de absorção, respectivamente em 3,6 e 4,7 eV, a partir da medida de espectros de transmitância diferencial em função do atraso relativo entre os pulsos de bombeio e prova, e da dinâmica, em função do comprimento de onda de prova. O bombeio na segunda banda de absorção, em 3,6 eV, serviu também para comprovar resultados já alcançados na literatura. As excitações na faixa de energia de 2,5 a 3,8 eV no MEH-PPV relaxam em uma escala de tempo ultrarrápida, na faixa que vai da resolução experimental, aproximadamente 150 fs, até alguns picossegundos.

A excitação na terceira banda de absorção, no entanto, em 4,7 eV, gerou uma banda de PA em 2,2 eV, o que pode indicar a existência de um éxciton de alta energia, 6,9 eV, para o qual não havia evidência experimental de sua existência, apenas propostas teóricas. Além disso, pôde-se resolver no tempo a relaxação energética da banda de 4,7 eV, que ocorre em um tempo inferior a 300 fs, para o primeiro estado excitado, responsável pela SE e, conseqüentemente, pela PL. Portanto, este estudo permitiu aprofundar o conhecimento sobre a estrutura eletrônica dos polímeros luminescentes em energias acima de 4,7 eV.

Existem várias perspectivas de continuação do trabalho, entre elas:

1. O desempenho da eletrônica de condicionamento para o método pulso-a-pulso é passível de aprimoramento desde que a relação sinal/ruído dos pulsos elétricos (amplificados) produzidos pelos fotodiodos seja aumentada. Para tanto, podem ser aplicadas à construção dos circuitos técnicas usadas para redução de ruído em circuitos de radiofrequência (rf), por exemplo.
2. Diminuir o tempo de aquisição, implementando a detecção instantânea do espectro completo, com a automação de um espectrômetro USB para trabalhar sincronizado com um *chopper* no bombeio. As vantagens desse tipo de aquisição seriam a minimização: i) da fotodegradação da amostra, considerando o tempo de medição reduzido, e ii) do ruído devido às flutuações do laser, já que todo o espectro é obtido simultaneamente.
3. Investigação da PA a partir de 4,7 eV com bombeio polarizado em amostra estirada, pois a absorção da banda em 4,7 eV é polarizada fora da direção da cadeia.
4. Ampliar o estudo com contínuo centrado em 400 nm, gerado a partir do SHG do laser.
5. Ampliar o espectro para a região do IR, com comprimentos de onda menores do que 800 nm, usando outro monocromador na detecção.

REFERÊNCIAS

- 1 CHOI, M; KIMB, Y; SIKHA, C. Polymers for flexible displays: from material selection to device applications. **Progress in Polymer Science**. v. 33, n. 6, p. 581-630, 2008.
- 2 KIPPELEN, B; BRÉDAS, J. Organic photovoltaics. **Energy and Environment Science**. v. 2, n. 3, p. 241-332, 2009.
- 3 CAI, W.; GONG, X.; CAO, Y. Polymer solar cells: recent development and possible routes for improvement in the performance. **Solar Energy Materials & Solar Cells**. v. 94, p. 114-127, 2010.
- 4 DODABALAPUR, A. Organic and polymer transistors for electronics, **Materials Today**. v. 9, n. 4, p. 24-30, 2006.
- 5 FACCHETTI, A. π -conjugated polymers for organic electronics and photovoltaic cell applications. **Chemical Materials**. v. 23, n. 3, p. 733-758, 2011.
- 6 McNEILL, C. Imaging the domain structure of organic semiconductor films. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**. v. 49, p. 909-919, 2011.
- 7 LING, Q.; LIAW D.; ZHUC C.; CHANC D. S.; KANGA E.; NEOH, K. Polymer electronic memories: Materials, devices and mechanisms. **Progress in Polymer Science**. v. 33, n. 10, p. 917-978, 2008.
- 8 TOBJÖRK, D.; ÖSTERBACKA, R. Paper Electronics. **Advanced Materials**. v. 23, n. 17, p. 1935 - 1961, 2011.
- 9 KREBS, F. C. Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques. **Solar Energy Materials & Solar Cells**. v. 93, n. 4, p. 394, 2009.
- 10 GEFFROY, B.; ROY, P.; PRAT, C. Organic light-emitting diode (OLED) technology: materials, devices and display technologies. **Polymer International**. v. 55, n. 6, p. 572-582, 2006.

- 11 BRABEC, C. J.; SARICIFTCI, N. S.; HUMMELEN, J. C. Plastic solar cells. **Advanced Functional Materials**. v. 11, n. 1, p. 15-26, 2001.
- 12 WEI, X.; HESS, C.; VARDENY, Z. V. Studies of photoexcited states in polyacetylene and poly(paraphenylenevinylene) by absorption detected magnetic resonance: the case of neutral photoexcitations. **Physical Review Letters**. v. 68, n. 5, p. 666-669. 1992.
- 13 BOUDRIOUA, A.; HOBSON, P. A.; MATTERSON, B.; SAMUEL, I. D. W.; BARNES, W. L. Birefringence and dispersion of the light emitting polymer MEH-PPV. **Synthetic Metals**. v. 111-112, p. 545-547, June 2000.
- 14 KEIVANIDIS, P. E.; BALUSCHEV, S.; MITEVA, T.; NELLES, G.; SCHERF, U.; YASUDA, A.; WEGNER, G. Up-conversion photoluminescence in polyfluorene doped with metal(II)-octaethyl porphyrins. **Advanced Materials**. v. 15, n. 24, p. 2095-2098, 2003.
- 15 AZEVEDO, E. R.; BONAGAMBA, T. J. Molecular dynamics and local molecular conformation in solid materials studied by nuclear magnetic resonance. **Brazilian Journal of Physics**. v. 36, n. 1A, p. 61-74, 2006.
- 16 GADERMAIER, C.; GRASSE, F.; PERISSINOTTO, S.; GRAF, M.; GALBRECHT, F.; SCHERF, U.; LIST, E. J. W.; LANZANI, G. Stark Spectroscopy of excited-state transitions in a conjugated polymer. **Physical Review Letters**. v. 100, n. 5, p. 057401-1-057401-4, 2008.
- 17 LANZANI, G.; CERULLO, G.; POLLI, D. GAMBETTA, A.; ZAVELANI-ROSSI, M.; GADERMAIER, C. Photophysics of conjugated polymers: the contribution of ultrafast spectroscopy. **Physica Status Solidi (a)**. v. 201, n. 6, p. 1116-1131, 2004.
- 18 CHANG, R et al. Experimental and theoretical investigations of absorption and emission spectra of the light-emitting polymer MEH-PPV in solution. **Chemical Physics Letters**, vol.317, p.142, 2000.
- 19 SALANECK, W. R.; FRIEND, H. R.; BRÉDAS, J. L. Electronic structure of conjugated polymers: consequences of electron-lattice coupling. **Physics Reports**. v. 319, n. 6, p. 231-235, 1999.
- 20 FRIEND, R. H.; BRADLEY, D. D. C.; TOWNSEND, P. D. Photo-excitation in conjugated polymers. **Journal of Physics D: Applied Physics**. v. 20, n. 11, p. 1367, 1987.

21 JAISWAL, M.; MENON, R. Polymer electronic materials: a review of charge transport. **Polymer International**. v. 88, n. 12, p. 1371, 2006.

22 GONÇALVES, V. C. **Síntese e caracterização de derivados do politiofeno para utilização em sensores**. 2010. 160 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, São Carlos, 2010.

23 SIMAS, E. R. **Fotoquímica de polímeros conjugados contendo centros de transferência de carga e migração de energia**. 107 p. 2010. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Química de São Carlos, São Carlos, 2010.

24 COSSIELLO, R. F.; KOWALSKI, E.; RODRIGUES, P. C.; AKCELRUD, L.; BLOISE, A. C.; AZEVEDO, E. R.; BONAGAMBA, T. J.; ATVARIS, T. D. Z. Photoluminescence and relaxation processes in MEH-PPV. **Macromolecules**. v. 38, n. 3, p. 925-932, 2005.

25 ARNAUTOV, S. A.; NECHVOLODOVA, E. M.; BAKULIN, A. A.; ELIZAROV, S. G.; KHODAREV, A. N.; MARTYANOV, D. S.; PARASCHUK, D. Yu. Properties of MEH-PPV films prepared by slow solvent evaporation. **Synthetic Metals**, v. 147, n. 1-3, p. 287-291, 2004.

26 FALEIROS, M. M.; MIRANDA, P. B. Photoluminescence of MEH-PPV with ultraviolet excitation. **Synthetic Metals**. v. 160, n. 23-24, p. 2409-24012, 2010.

27 GLOWNIA, J. H.; MISEWICH, J.; SOROKIN, P. P. Ultrafast ultraviolet pump-probe apparatus, **Journal of the Optical Society of America B**. v. 3, n. 11, p. 1573-1579, 1986.

28 CHEN, H.; LEE, I.; CHENG, P. Gas-phase femtosecond transient absorption spectroscopy, **Review of Scientific Instruments**. v. 77, p. 076105-1-4, 2006. DOI: [10.1063/1.2221545](https://doi.org/10.1063/1.2221545)

29 EUSER, T. G.; HARDING, P. J.; VOS, W. L. Broadband sensitive pump-probe setup for ultrafast optical switching of photonic nanostructures and semiconductors, **Review of Scientific Instruments**. v. 80, p. 073104-1-9, 2009. DOI: [10.1063/1.3156049](https://doi.org/10.1063/1.3156049)

30 IONASCU, D.; ROSCA, F.; GRUIA, F.; YU, A.; CHAMPION, P. M. Optical scanning instrument for ultrafast pump-probe spectroscopy of biomolecules at cryogenic temperatures, **Review of Scientific Instruments**. v. 77, n. 6, p. 064303-1-7, 2006.

- 31 CARPENE, E.; MANCINI, E.; DALLERA, C.; GHIRINGHELLI, G.; MANZONI, C.; CERULLO, G.; SILVESTRI, S. A versatile apparatus for time-resolved photoemission spectroscopy via femtosecond pump-probe experiments. **Review of Scientific Instruments**. v. 80, n. 5, p. 055101-1-8, 2009.
- 32 DRORI, T.; GERSHMAN, E.; SHENG, C. X.; EICHEN, Y.; VARDENY, Z. V.; EHRENFREUND, E. Illumination-induced metastable polaron-supporting state in poly(*p*-phenylene vilylene) films. **Physical Review B**. v. 76, n. 3, p. 033203-1-4, 2007.
- 33 ERNSTING, N. P.; KASCHKE, M. A reliable pump-probe, broadband spectrometer for subpicosecond transient absorption, **Review of Scientific Instruments**. v. 62, n. 3, v. 600-608, 1991.
- 34 AKHREMITCHEV, B.; WANG, C.; WALKER, G. C. A femtosecond absorption spectrometer tubable from 50000 to 800 cm^{-1} : Nonlinear optics and pump/probe geometries. **Review of Scientific Instruments**. v. 67, n. 11, p. 3799-3805, 1996.
- 35 POLLI, D.; LÜER, L.; CERULLO, G. High-time-resolution pump-probe system with broadband detection for the study of time-domain vibrational dynamics. **Review of Scientific Instruments**. v. 78, n. 10, p. 103108-1-9, 2007.
- 36 CARROLL, E. C.; HILL, M. P.; MADSEN, D.; MALLEY, K. R.; LARSEN, D. S. A single source femtosecond-millisecond broadband spectrometer. **Review of Scientific Instruments**. v. 80, n. 2, p. 026102-1-3, 2009.
- 37 SCHRIEVER, C.; PUGLIESI, I.; RIEDLE, E. A novel ultra-broadband transient spectrometer with microsecond measurement range based on a supercontinuum fiber laser. **Applied Physics B**. v. 96, n. 2-3, p. 247-250, 2009.
- 38 MOON, J. A. Optimization of signal-to-noise ratios in pump-probe spectroscopy. **Review of Scientific Instruments**. v. 64, n. 7, p. 1775-1778, 1993.
- 39 BADO, P.; WILSON, S. B.; WILSON, K. R. Multiple modulation for optical pump-probe spectroscopy. **Review of Scientific Instruments**. v. 53, n. 5, p. 706-707, 1982.

40 SAVIKHIN, S. Shot-noise-limited detection of absorbance changes induced by subpicojoule laser pulses in optical pump-probe experiments. **Review of Scientific Instruments**. v. 66, n. 9, p. 4470-4474, 1995.

41 DOBRYAKOV, A. L.; KOVALENKO, S. A.; WEIGEL, A.; PÉREZ-LUSTRES, J. L.; LANGE, J.; MULLER, A.; ERNSTING, N. P. Femtosecond pump/supercontinuum-probe spectroscopy: Optimized setup and signal analysis for single-shot spectral referencing. **Review of Scientific Instruments**. v. 81, n. 11, p. 113106-1-9, 2010.

42 WERLEY, C. A.; TEO, S. M.; NELSON, K. A. Pulsed laser noise analysis and pump-probe signal detection with a data acquisition card. **Review of Scientific Instruments**. v. 82, n. 12, p. 123108-1-6, 2011.

43 FELDSTEIN, M. J.; VÖHRINGER, P.; SCHERER, N. F. Rapid-scan pump-probe spectroscopy with time and wave-number resolution: optical-Kerr-effect measurements of neat liquids. **Journal of the Optical Society of America B**. v. 12, n.8, p. 1500-1510, 1995.

44 YABUSHITA, A.; LEE, Y.; KOBAYASHI, T. Development of a multiplex fast-scan system for ultrafast time-resolved spectroscopy. **Review of Scientific Instruments**. v. 81, n. 6, p. 063110-1-9, 2010.

45 POLLAND, H. J.; ZINTH, W. A difference detection system for high precision measurements of ultrafast transmission changes. **Journal of Physics E**. v. 18, n. 5, p. 399-340, 1985.

46 RODRIGUEZ, M.; MARTIN, M.; CASTILLO, J. R. Inexpensive automated control system for laser pump/probe experiments in pulsed molecular flows. **Measurement and Science Technology**. v. 3, n. 2, p. 229-232, 1992.

47 MILLER, E. K.; YOCHIDA, D.; YANG, C. Y.; HEEGER, A. J. Polarized ultraviolet absorption of highly oriented poly(2-methoxy,5-(2'-ethyl)-hexyloxy)paraphenylene vinylene. **Physical Review B**. v. 59, n. 7, p. 4661, 1999.

48 KASHA, M. Characterization of electronic transitions in complex molecules. **Discussions of the Faraday Society**, v. 9, n. 1, p.14-19, 1950.

49 DYKSTRA, T. E.; HENNEBICQ, E.; BELJONNE, D.; GIER SCHNER, G. C.; BITTNER, E. R.; KNOESTER, J.; SCHOLLES, G. D. Conformational disorder and

ultrafast exciton relaxation in PPV-family conjugated polymers. **Journal of Physical Chemistry B**. v. 113, n. 3, p. 656-667, 2009.

50 SMILOWITZ, L.; HAYS, A.; HEEGER, A. J.; WANG, G.; BOWERS, J. E. Time-resolved photoluminescence from poly[2-methoxy, 5-(2'-ethyl-hexyloxy)-p-phenylene-vinylene]: Solutions, gels, films, and blends. **Journal of Chemical Physics**. v. 98, n. 8, p. 6504-6509, 1993.

51 HAYES, G. R.; SAMUEL, I. D. W.; PHILLIPS, R. T. Exciton dynamics in electroluminescent polymers studied by femtosecond time-resolved photoluminescence spectroscopy. **Physical Review B**. v. 52, n. 16, p. R11569-R11572, 1995.

52 KERSTING, R.; LEMMER, U.; MAHRT, R. F.; LEO, K.; KURZ, H.; BÄSSLER, H.; GÖBEL, E. O. Femtosecond energy relaxation in π -conjugated polymers. **Physical Review Letters**. v. 70, n. 24, p. 3820-3823, 1993.

53 SINCLAIR, M. B.; McBRANCH, D.; HAGLER, T. W.; HEEGER, A. J. Subpicosecond photoinduced absorption in poly[2,5-thienylene vinylene] and poly[3-methoxy-6-(2-ethyl-hexyloxy) phenylene vinylene]. **Synthetic Metals**. v. 50, n. 1-3, p. 593-602, 1992.

54 HSU, J. W. P.; YAN, M.; JEDJU, T. M.; ROTHBERG, L. J.; HSIEH, B. R. Assignment of the picosecond photoinduced absorption in phenylene vinylene polymers. **Physical Review B**. v. 49, n. 1, p. 712-715, 1994.

55 YAN, M.; ROTHBERG, L. J.; PAPADIMITRAKOPOULOS, F.; GALVIN, M. E.; MILLER, T. M. Spatially indirect excitons as primary photoexcitations in conjugated polymers. **Physical Review Letters**. v. 72, n. 7, p. 1104-1107, 1994.

56 SAMUEL, I. D. W.; RAKSI, F.; BRADLEY, D. D. C.; FRIEND, R. H.; BURN, P. L.; HOLMES, A. B.; MURATA, H.; TSUTSUI, T.; SAITO, S. Femtosecond transiente absorption measurements in poly(arylenevinylene). **Synthetic Metals**. v. 55, n. 1, p. 15-21, 1993.

57 YAN, M.; ROTHBERG, L. J.; KWOCK, E. W.; MILLER, T. M. Interchain excitations in conjugated polymers. **Physical Review Letters**. v. 75, n. 10, p. 1992-1995, 1995.

58 ROTHBERG, L. J.; YAN, M.; PAPADIMITRAKOPOULOS, F.; GALVIN, M. E.; KWICK, E. W.; MILLER, T. M. Photophysics of phenylenevinylene polymers. **Synthetic Metals**. v. 80, n. 1, p. 41-58, 1996.

59 MANILOFF, E. S.; KLIMOV, E. S.; McBRANCH, D. W. Intensity-dependent relaxation dynamics and the nature of the excited-state species in solid-state conducting polymers. **Physical Review B**. v. 56, n. 4, p.1876-1881, 1997.

60 VACAR, D.; DOGARIU, A.; HEEGER, A. J. Ultrafast gain and excited-state absorption in luminescent polymers: pump-wavelength invariance. **Chemical Physics Letters**. v. 290, n. 1, p. 58-62, 1998.

61 KRAABEL, B. et al. Unified picture of the photoexcitations in phenylene-based conjugated polymers: universal spectral and dynamical features in subpicosecond transient absorption. **Physical Review B**. v. 61, n. 12, p. 8501-8515, 2000.

62 SINGH, S.; DRORI, T.; VARDENY, Z. V. Polarization memory decay spectroscopy of photoexcitations in π -conjugated polymers: evidence for excimers. **Physical Review B**. v. 77, p. 195304-1-6, 2008. DOI: [10.1103/PhysRevB.77.195304](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.195304)

63 SHENG, C. X.; TONG, M.; SINGH, S.; VARDENY, Z. V. Experimental determination of the charge/neutral branching ratio η in the photoexcitation of π -conjugated polymers by broadband ultrafast spectroscopy. **Physical Review B**. v. 75, n. 8, p. 085206-1-7, 2007.

64 FRIEND, R. H.; DENTON, G. J.; HALLS, J. J. M.; HARRISON, N. T.; HOLMES, A. B.; KÖHLER, A.; LUX, A.; MORATTI, S. C.; PICHLER, K.; TESSLER, N.; TOWNS, K.; WITTMANN, H. F. Electronic excitations in luminescent conjugated polymers. **Solid State Communications**. v. 102, n. 2-3, p. 249-258, 1997.

65 MOSES, D.; DOGARIU, A.; HEEGER, A. J. Ultrafast detection of charged photocarriers in conjugated polymers. **Physical Review B**. v. 61. n. 14, p. 9373-9379, 2000.

66 MIRANDA, P. B.; MOSES, D.; HEEGER, A. J. Ultrafast photogeneration of charged polarons in conjugated polymers. **Physical Review B**. v. 64, n. 8, p. 081201-1-4, 2001.

67 BRAZOVSKII, S.; KIROVA, N.; BISHOP, A. R. Theory of electronic states and excitations in PPV. **Optical Materials**. v. 9, n. 1-4, p. 465-471, 1998.

68 BALBINOT, A.; BRUSAMARELLO, V. J. **Instrumentação e fundamentos de medidas**. 2^a ed. Rio de Janeiro: LTC. 2010. v. 1 – 2. ISBN 978-216-1754-9.

69 HSIEH, B.R.; YU, Y.; LAEKEN, X.C. van; LEE, H. General methodology toward soluble poly(*p*-phenylenevinylene) derivatives. **Macromolecules**. v. 30, n. 25, p. 8094-8095, 1997.

APÊNDICE A: Desenho das placas de circuito impresso

As placas de circuito impresso foram confeccionadas de forma manual, seguindo os passos:

- 1- Foi usado o software *PCB Artist (freeware)* para o desenho dos circuitos;
- 2- Os desenhos foram impressos em papel *transfer* para impressora jato de tinta por uma impressora a laser no modo de impressão de alta resolução;
- 3- A transferência para as placas de circuito impresso foi feita com o auxílio de uma prensa térmica, a 150°C por 1 minuto;
- 4- A corrosão das placas foi feita com solução de Percloroeto de Ferro;
- 5- A perfuração das placas foi feita com furadeira de bancada ou com uma mini-furadeira.

A Figura 70 mostra o *layout* da placa de circuito impresso confeccionada para o Integrador rápido, Figura 34 na página 74.

Figura 70 - Layout do circuito impresso para o esquema da Figura 34. Vista superior (componentes), à esquerda; vista inferior, à direita.

A Figura 71 mostra o *layout* da placa de circuito impresso confeccionada para o Integrador 1, Figura 35 na página 75.

Figura 71 - Layout do circuito impresso para o esquema da Figura 35. Vista superior (componentes), à esquerda; vista inferior, à direita.

A Figura 72 mostra o *layout* da placa de circuito impresso confeccionada para o circuito amplificador de dois estágios, Figura 38 na página 77.

Figura 72 - Layout do circuito impresso para o esquema da Figura 35. Vista superior (componentes), à esquerda; vista inferior, à direita.

APÊNDICE B: Software de aquisição e processamento de dados

Interface do programa

O software de controle e aquisição foi desenvolvido em linguagem de programação LabVIEW versão 7.1. O software possui três módulos principais (em vermelho), divididos em abas (em preto), cuja interface é mostrada nas Figuras 75 a 80.

A Figura 75 mostra o primeiro módulo, rotulado de Trigger delay. É nele que se faz a configuração dos canais da placa de aquisição, assim como dos parâmetros de amostragem como níveis mínimo e máximo de tensão de entrada e número de aquisições por canal.

Os sinais dos três canais são mostrados na tela, como em um osciloscópio de amostragem digital, de modo que se pode escolher o canal que servirá como referência de gatilho para as medidas.

O cursor (linhas amarelas horizontal e vertical) mostrado na tela é fixada no máximo do pulso escolhido, que serve para determinar o atraso em relação ao disparo do laser em que serão feitas as medidas.

Figura 75 - Interface do primeiro módulo do software. Configuração da placa de aquisição e determinação do atraso entre o *trigger* do laser e a aquisição.

A Figura 76 mostra o módulo *shot-by-shot*, para aquisição de dados usando o método pulso-a-pulso. Este módulo é dividido em quatro abas. A primeira (Signal optimization) serve para otimização da detecção, com o alinhamento dos espelhos e fotodiodos.

Com o atraso determinado no primeiro módulo, é medida a intensidade no máximo do sinal dos três canais e mostrados na tela, na taxa de repetição do laser, 1 kHz.

No caso do bombeio sofrer flutuações grandes ou quedas de potência, pode-se definir um limiar (campo: pump limiar) para eliminar pulsos com intensidade abaixo e evitar que quedas bruscas de potência do feixe prejudiquem o sinal medido.

Figura 76 - Interface do segundo módulo do software – Pulso-a-pulso. A aba ativada é a de otimização da detecção.

A Figura 77 mostra a segunda aba do módulo *shot-by-shot* - dT/T, o qual mostra o sinal de transmissão diferencial calculado a uma média de N pulsos e serve para a determinação do atraso zero entre os pulsos de bombeio e o de prova. Inclui um roteiro de procedimento para a determinação do atraso zero, campos para

a entrada do número de aquisições para o cálculo da média para T_{off} e T_{on} , além de um botão para abrir e fechar o obturador e um mostrador que indica a posição em milímetros do estágio de translação.

Figura 77 - Interface do segundo módulo do software – Shot-by-shot. A aba ativada é a de dT/T.

A terceira aba (Excited State Spectrum), mostrada na Figura 78, mede o espectro de estado excitado. É composta pelos seguintes campos:

- 1- Delay (ps): determinação do atraso entre o pulso de bombeio e o de prova em que será medido o espectro de estado excitado;
- 2- WLorigin (nm): posição do monocromador no início da medida;
- 3- WLstep (nm): determinação do passo;
- 4- WLinitial (nm): comprimento de onda de prova inicial da medida;
- 5- WLfinal (nm): comprimento de onda de prova final da medida;
- 6- N: número de pulsos para o cálculo da média de cada ponto;
- 7- indicação da média, do desvio padrão e do número de pulsos rejeitados para o último ponto mostrado na tela.

Figura 78 - Interface do módulo de medida do espectro de estado excitado.

A quarta aba (Excited State Dynamics), mostrada na Figura 79, mede a dinâmica do estado excitado. É composta pelos seguintes campos:

- 1- Origin WL (nm): posição do monocromador no início da medida;
- 2- Go to WL (nm): determinação comprimento de onda de prova em que será medida a dinâmica;
- 3- Delay min (ps): Atraso inicial entre os pulsos de prova e de bombeio;
- 4- Delay Max (ps): Atraso final entre os pulsos de prova e de bombeio;
- 5- Delay Step (ps): determinação do passo da linha de atraso;
- 6- Step mode: escolha entre os **passos linear e exponencial**;
- 7- Noff: número de pulsos para o cálculo da média T_{off} ;
- 8- ESD: número de pulsos para o cálculo da média de cada ponto;
- 9- indicação da média, do desvio padrão e do número de pulsos rejeitados para o último ponto mostrado na tela.

Figura 79 – Interface do módulo de medida da dinâmica do estado excitado.

A Figura 80 mostra o módulo *Lock-in*, que é usado para aquisição de dados usando o amplificador *lock-in* e um *chopper* modulando o feixe de bombeio. Este módulo é dividido em três abas. A primeira (Signal optimization) serve para otimização da detecção dos canais de prova e de referência (usando *lock-ins* referenciados à taxa de repetição do laser) e do fotodiodo do bombeio (medido com a placa de aquisição de dados após circuito amplificador) e para determinação do atraso zero, pois quando o *lock-in* é referenciado à frequência do *chopper*, o sinal medido do feixe de prova já é o sinal de transmitância diferencial. Portanto, a aba dT/T foi excluída. As abas Excited State Spectrum e Excited State Dynamics são idênticas às mostradas para o módulo shot-by-shot.

Figura 80 - Interface do terceiro módulo do software – Lockin. A aba ativada é a de otimização da detecção e determinação do atraso zero.

Assim, o software é bastante versátil e pode ser usado para os dois métodos, com uma interface gráfica simples.

Quanto ao armazenamento de dados, no final de cada aquisição – espectro ou dinâmica – é gerado um documento no formato texto, extensão (.txt), que poderá ser gravado em uma pasta de escolha do usuário.

Quanto ao código, foi construído usando o conceito de máquinas de estado, uma para cada módulo. Para as principais ações foram usados subVIs.

Código

O código foi construído em duas sequências. A primeira, mostrada na Figura 81, é a seção de configuração dos canais, digitais (usados para controle do motor de passo e do *shutter*) e analógicos (usados para a aquisição dos sinais provenientes da eletrônica de condicionamento e do *trigger*), da placa de aquisição.

Figura 81 - Estrutura de sequência usada na construção do software de aquisição mostrando a primeira etapa: seção de configuração dos canais da placa de aquisição.

A segunda sequência contém todo o código, tanto a parte de aquisição quanto a de processamento e será detalhada nas próximas páginas. Dentro da segunda sequência, o código foi construído da seguinte maneira, mostrado nas Figuras 82 e seguintes:

1. Uma estrutura de abas contendo uma aba para a seção de determinação dos parâmetros de *trigger*, Trigger delay, e outra para cada um dos dois métodos de medida para o experimento de bombeio e prova, na sequência: Shot-by-shot e Lock-in;

2. Cada método, Shot-by-shot e Lock-in, contém uma estrutura de abas próprio;

A Figura 82 mostra a primeira etapa do experimento de bombeio e prova, a etapa de determinação do tempo em relação ao disparo do laser que a placa fará a aquisição.

Figura 82 - Módulo Trigger Delay. Mede os três canais na taxa de aquisição da placa e mostra-os na tela da mesma forma que um osciloscópio. Determina o tempo entre o disparo do laser e o máximo de intensidade de um dos pulsos, de escolha do usuário. Esse tempo será usado pelos demais módulos como o tempo de aquisição.

A Figura 83 mostra a estrutura correspondente à terceira aba, Lock-in, mostrando a estrutura correspondente à aba Excited State Spectrum.

Figura 83 - Estrutura de sequência usada na construção do software de aquisição mostrando a segunda etapa. Esta seção contém todo o código do programa, dividido em duas estruturas de abas, neste caso mostrando as abas Lockin, mais externa, e Excited State Spectrum, mais interna, que contém a estrutura de máquina de estado para a medida do espectro.

Os subVis mostrados na Figura 83 são detalhados a seguir. A Figura 84 mostra o subVI Close Shutter, que controla um canal digital da placa de aquisição.

Figura 84 - SubVI Close Shutter. Abre e fecha o obturador, dependendo se o canal digital está no nível 1 ou no 0.

A Figura 85 mostra o subVI Daq no limiar, que faz a aquisição de N amostragens dos três canais: S – sinal do pulso de prova, R – sinal do pulso de referência e P – sinal do pulso de bombeio (sinais provenientes dos três fotodiodos).

Figura 85 - SubVI Daq no limiar. Faz a aquisição de N pontos para cada um dos três canais R, S e P. Os pontos são armazenados em arrays.

A Figura 86 mostra o subVI I, que faz o cálculo de dT/T , conforme pode ser verificado graficamente.

Figura 86 - SubVI I. Calcula dT/T no método sensível a fase. S_0 , P_0 e R_0 são os sinais com o bombeio bloqueado e S, R e P, com o bombeio livre. O cálculo é, então, $dT/T = \langle S \times 2 \times R_0 \times P_0 / (R \times \langle P \rangle \times S_0) \rangle$.

A Figura 87 mostra o subVI Stepper, que gera um pulso quadrado pelo controle de um canal digital da placa de aquisição. Por um período de 50 ms o canal está no nível 1 e no período seguinte, de 50 ms, no nível 0. Assim, é gerado um

pulso de 50 ms de duração. No caso do motor de passo usado são necessários dois pulsos para gerar um passo.

Figura 87 - SubVI Stepper. Gerador de pulsos. Cada passo do motor de passo usado corresponde a dois pulsos. Essa estrutura gera um pulso alternando o sinal digital entre 0 e 1, por um tempo de 50 ms cada nível. Assim, para 50 passos são gerados 100 pulsos.

A Figura 88 mostra o subVI Chirp fix, que faz a correção do atraso do pulso de bombeio em relação a cada componente espectral do pulso de prova, devido ao chirp do contínuo (vide texto).

Figura 88 - SubVI Chirp fix. Faz a correção do efeito do chirp do contínuo para cada comprimento de onda de prova.

A Figura 89 mostra o código do subVI Chirp mostrado na Figura 88. Faz a correção do atraso entre o pulso de bombeio e cada componente espectral do pulso de prova (vide texto página 65).

Figura 89 - SubVI Chirp. Calcula o efeito do *chirp* do contínuo para cada componente espectral do pulso de prova.

A Figura 90 define a direção de movimento do motor de passo. Para compreender basta pensar em dois tipos de medidas de espectro: 1) comprimento de onda inicial 500 nm e final 800 nm e 2) comprimento de onda inicial 800 nm e final 500 nm.

Figura 90 - Estrutura que define a direção de movimento do monocromador, dependendo se o sentido é decrescente (True) ou crescente (False) em comprimento de onda.

A Figura 91 mostra a segunda etapa do experimento de bombeio e prova, a etapa de maximização dos sinais dos fotodiodos. Essa etapa envolve o alinhamento ótico e o ajuste da escala de medida. No caso da técnica sensível a fase, é nessa etapa que se determina também o atraso zero entre bombeio e prova. A otimização dos sinais é feito com o lock-in referenciado na taxa de repetição do laser, 1 kHz, e a determinação do zero é feito trocando a referência do laser para o chopper.

Figura 91 - Módulo Signal Optimization, no qual são medidos os três sinais, na taxa de repetição do laser, sempre no máximo de intensidade do sinal. Estrutura acima, aquisição dos sinais dos fotodiodos. Estrutura abaixo, controle do estágio de translação a partir da tela, com atrasos pré-definidos.

A Figura 92 mostra a etapa da máquina de estado Excited State Spectrum de configuração do tempo em relação ao disparo do laser em que a placa de aquisição fará a aquisição de cada ponto.

Figura 92 - Etapa Config, na qual é definido o tempo em relação ao disparo do laser em que serão feitas as aquisições pela placa.

A Figura 93 mostra a etapa da máquina de estado Excited State Spectrum em que o monocromador e o estágio de translação são levados às posições iniciais.

Figura 94 - Etapa Zero, na qual o monocromador e estágio de translação são levados às posições originais, antes da medida. 1) cálculo da quantidade de passos e determinação da direção do monocromador, 2) o estágio de translação é levado à posição inicial (subVI move absolute), 3) o monocromador é levado à posição inicial (subVI Stepper).

As Figuras 96 a 98 mostram as etapas da máquina de estado Excited State Dynamics. A primeira etapa é da mesma forma que a mostrada na Figura 92. A Figura 95 mostra a etapa da máquina de estado Excited State Dynamics em que a dinâmica é medida. Os *subVIs* são os mesmos já mostrados em detalhe nas Figuras 84 a 89, com exceção do *subVI* mostrado na Figura 95, ESD step mode, que permite a escolha de dois tipos de passo para o estágio de translação, linear e exponencial.

Figura 95 - Estrutura de escolha do passo na medida de dinâmica. Linear, passos igualmente espaçados, Exponencial, espaçados segundo uma regra exponencial, de modo que inicialmente são próximos, aumentando exponencialmente com o aumento do atraso.

Figura 96 - Módulo referente à aba Excited State Dynamics do módulo Lock-in. Observa-se a estrutura de máquina de estado na etapa de medida de dT/T , ou seja, da dinâmica de estado excitado. Para essa etapa, 1) fecha obturador, 2) adquire N pontos dos três canais, 3) calcula a média dos três sinais, 4) mensagem para mudança da referência do laser para o chopper, 5) abre obturador, 6) adquire N pontos dos três canais, 7) calcula dT/T (subVI I), 8) movimenta o estágio de translação, 10) ponto é *plotado*. As etapas de 6 a 10 são repetidas até o término da medida.

A Figura 97 mostra a etapa da máquina de estado Excited State Dynamics em que o monocromador e o estágio de translação são levados às posições iniciais, subsequente à medida.

Figura 97 - Etapa Initial positions, na qual o monocromador e estagio de translação são levados às posições iniciais da medida. 1) O atraso inicial, digitado em ps, é convertido para mm, 2) é feita a correção do chirp para cada comprimento de onda seleccionado, 3) é calculado o número de passos para o monocromador, 4) o monocromador é levado à posição inicial (subVI Stepper), 5) o estágio de translação é levado à posição inicial (subVI move absolute).

A etapa da máquina de estado Excited State Dynamics em que o espectro é medido, sequência da Figura 93, é mostrada na Figura 96.

A Figura 98 mostra a estrutura correspondente à quarta aba, Shot-by-shot, mostrando a estrutura correspondente à aba Excited State Spectrum. A estrutura do código para o método pulso-a-pulso é a mesma que para o método sensível a fase, com a diferença de que para a determinação do atraso zero entre bombeio e prova existe uma aba para a medida rápida de dT/T , mostrada na Figura

107. Assim, para cada medida, a sequência é: configuração do tempo entre o disparo do laser e a aquisição, o monocromador e o estágio de translação são levados às posições iniciais, a medida (espectro ou dinâmica) é realizada, o monocromador e o estágio de translação são levados às posições originais, anteriores à medida. Dessa maneira, não serão mostradas as estruturas correspondentes a esses passos por serem repetidas.

Figura 98 - Módulo Shot-by-shot com a aba Excited State Spectrum selecionada. Observa-se a estrutura de máquina de estado na etapa de medida de dT/T , ou seja, do espectro de estado excitado. Para essa etapa, 1) monocromador é levado para a posição inicial, 2) fecha obturador, 3) adquire N pontos dos três canais, 3) calcula T_{off} , 4) abre obturador, 5) adquire N pontos dos três canais, 6) calcula T_{on} , 7) calcula dT/T , 8) corrige o chirp para o próximo comprimento de onda, 9) movimenta o estágio de translação, 10) movimenta monocromador, 11) ponto é *plotado*.

Os *subVis* mostrados na Figura 98 são detalhados a seguir, das Figuras 99 a 103. A Figura 99 mostra o *subVI* Daq limiar, que faz a aquisição de N amostragens dos três canais: S – sinal do pulso de prova, R – sinal do pulso de referência e P – sinal do pulso de bombeio (sinais provenientes dos três fotodiodos). Neste caso foi implementada uma condição de limiar, de modo que a amostragem só é realizada se o sinal do bombeio for superior a uma determinada intensidade, definida pelo

usuário. Assim, é possível que para obter 10000 pontos, seja necessário a aquisição de 12000, por exemplo, dependendo da estabilidade de potência do laser. Para corrigir isso foi implementado um *subVI* que transforma um *array* em um outro *array* de N pontos, excluindo os pontos que não satisfazem a uma condição imposta pelo usuário, mostrado na Figura 100.

Figura 99 - SubVI Daq_limiar. Módulo que adquire pontos com o critério Limiar pump, no qual quando o sinal do bombeio for menor do que uma determinada intensidade são armazenados valores zero para os três sinais. No final tem-se 3 arrays de N (pontos válidos) + X (pontos não válidos), que são transformados em 3 arrays de N pontos.

Figura 100 - SubVI Arrays. Transforma um array de X pontos em um array de N pontos com um critério de exclusão de elementos. No caso, são excluídos os elementos menores do que zero.

Figura 101 - SubVI T_{on} . Cálculo da transmitância da amostra não foto-excitada. S / R = sinal de prova / sinal de referência com cálculo da média.

Figura 102 - SubVI T_{on} . Cálculo da transmitância da amostra foto-excitada. S / R = sinal de prova / sinal de referência.

Figura 103 - SubVI dT/T . Cálculo pulso-a-pulso de $dT/T = (T_{on} - T_{off})/T_{off}$ normalizado pelo pulso bombeio P.

A Figura 104 mostra a máquina de estado dT/T , usada para a determinação do atraso zero entre os pulsos de bombeio e prova. Na prática, para atrasos negativos, o sinal é zero e para atrasos positivos, o sinal é diferente de zero.

Figura 104 - Estrutura dT/T. Módulo que faz a medida do sinal de transmitância diferencial no método pulso-a-pulso, usado para a determinação do atraso zero entre bombeio e prova. A sequência da medida pode ser observada pelo fluxo da verificação de erro (de cor rosa): 1) Fecha obturador, 2) adquire N pontos dos três canais, 3) calcula T_{off} , 4) abre/fecha obturador, 5) adquire N pontos dos três canais, 6) calcula T_{on} , 7) calcula dT/T. O estágio de translação é movido manualmente nessa etapa.

A Figura 105 mostra a estrutura dT/T, usada para a medida da dinâmica pelo método pulso-a-pulso.

Figura 105 - Estrutura dT/T. Módulo que faz a medida da dinâmica no método pulso-a-pulso. A sequência da medida pode ser observada pelo fluxo da verificação de erro (de cor rosa): 1) Fecha obturador, 2) adquire N pontos dos três canais, 3) calcula T_{off} , 4) abre obturador, 5) adquire N pontos dos três canais, 6) calcula T_{on} , 7) calcula dT/T , 8) move estágio de translação. Os passos de 5 a 8 são repetidos até o término da Medida.