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

RAFAEL HENRIQUES LONGARES

Estudo da anisotropia de emissão luminescente de filmes poliméricos ordenados

**São Carlos
2012**

RAFAEL HENRIQUES LONGARES

Estudo da anisotropia de emissão luminescente de filmes poliméricos ordenados

Versão Corrigida

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador: Roberto Mendonça Faria

**São Carlos
2012**

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

848e Henriques Longaresi, Rafael
Estudo da anisotropia de emissão luminescente de filmes poliméricos ordenados / Rafael Henriques Longaresi; orientador Roberto Mendonça Faria. São Carlos, 2012.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciências e Engenharia de Materiais e Área de Concentração em Desenvolvimento Caracterização e Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São Carlos; Instituto de Física de São Carlos; Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, 2012.

1. Acoplamento elétron-fônon. 2. polifluoreno. 3. elipsometria. 4. fotoluminescência. 5. anisotropia. I. Título.

*Aos meus pais, Paulo Longaresi e Elisabete
R. Henriques pela luta e dedicação
aos meus estudos e a Juliana Gonçalves P. B. Longaresi,
por todo amor, apoio, carinho e incentivo
nessa minha jornada.*

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Roberto Mendonça Faria, pelos anos de ensino e confiança na execução do trabalho, contribuindo em minha formação e crescimento científico.

Ao Prof. Francisco Eduardo Contijo Guimarães pelas discussões e contribuições ao desenvolvimento do trabalho.

Ao Prof. Alexandre Marletta pela paciência e apoio no desenvolvimento das ideias científicas desenvolvidas ao longo desse trabalho.

Aos pais, Paulo Roberto Longaresi e Elisabete Resano dos Santos Henriques, pelo apoio e incentivo em meus estudos.

Aos irmãos Rodrigo H. Longaresi, Pedro C. Longaresi e Gabriel C. Longaresi pela torcida e apoio.

À Juliana Gonçalves Pereira Barbosa Longaresi, esposa e companheira, pelo incentivo nas manhas de preguiça e por sempre acreditar em meu potencial.

Aos amigos Douglas J. Coutinho (Gaúcho), Alexandre C. Maciel, Gregório C. Faria, Washington S. Sousa, Pedro Rebello (Polen), Giovani Gozzi e Leonardo Cagnani (Telesp) pelo companheirismo, discussões e distrações ao longo desses anos.

Aos amigos de infância, Bill, Jean, Alexandre e Thiago (Neis) pelo apoio.

Aos amigos e professores do grupo de Polímeros Bernhard Gross

Aos técnicos Marcos Sampaio e Bruno Bassi pelo apoio técnico.

Aos técnicos Nibio, Bertho e Ademir pelo suporte técnico em compra e desenvolvimento instrumental ao longo desses anos.

Às secretarias Rosangela M. Marcondes e Simone F. dos Reis pela ajuda quando requisitada.

À nova família, Julio, Edméa, Keko, Tânia, Carol, Natasha, Ellen, Bernardo, Duda, Fernanda, Henrique e Alice pela confiança e apoio.

Ao Instituto de Física de São Carlos por ter dado suporte ao desenvolvimento do trabalho

Ao CNPq (Conselho Nacional de Pesquisa) pelo suporte financeiro.

Enfim, a todos que de uma forma ou outra estiveram envolvidos na realização desde trabalho e na participação desta etapa da minha vida, os meus sinceros agradecimentos.

Muito obrigada a todos!

“O mundo não é um mar de rosas; é um lugar sujo, um lugar cruel, que não quer saber o quanto você é durão. Vai botar você de joelhos e você vai ficar de joelhos para sempre se você deixar. Você, eu, ninguém vai bater tão forte como a vida, mas não se trata de bater forte. Se trata de quanto você aguenta apanhar e seguir em frente, o quanto você é capaz de aguentar e continuar tentando. É assim que se consegue vencer.

Agora se você sabe do teu valor, então vá atrás do que você merece, mas tem que estar preparado para apanhar. E nada de apontar dedos, dizer que você não consegue por causa dele ou dela, ou de quem quer que seja. Só covardes fazem isso e você não é covarde, você é melhor que isso.”

Rocky Balboa

RESUMO

LONGARESI, R. H., **Estudo da anisotropia de emissão luminescente de filmes poliméricos ordenados**. 171p. Tese (Doutorado) – Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

Processos fotofísicos em polímeros conjugados estão intimamente relacionados com a conformação dos segmentos moleculares. Filmes finos de polímeros conjugados apresentam uma anisotropia intrínseca resultante da conformação dos segmentos moleculares tornando esses materiais atrativos em estudos fotofísicos pela emissão polarizada apresentada quando excitado via radiação eletromagnética ou sob aplicação de uma diferença de potencial elétrico. Neste trabalho procuramos correlacionar o espectro de emissão fotoluminescente de filmes finos de um derivado do polifluoreno, nominalmente poli(9,9-dioctilfluorenil-2-7-diil) terminado com dimetilfenil, com sua anisotropia molecular. Filmes finos mecanicamente estirados sofrem um processo de reordenamento molecular induzindo a emissão de luz polarizada predominantemente na direção de estiramento. O estiramento ocasiona ainda um aumento no comprimento de conjugação efetivo dos segmentos moleculares influenciando no acoplamento elétron-fônon. Através da técnica de elipsometria, foi possível determinar os estados de polarização da luz (através dos parâmetros de Stokes) e medidas de fotoluminescência estacionária dependente da temperatura nos possibilitou aferirmos sobre o acoplamento elétron-fônon a partir do Princípio de Franck-Condon. Medidas de fotoluminescência de excitação (PLE) determinou que o espectro da PL consiste da sobreposição espectral de duas espécies emissoras: a espécie isolada e a espécie agregada. Para baixas temperaturas a PL apresenta picos de emissão bem definidos como resultado da dinâmica molecular do PFO correspondendo ao favorecimento de emissão da espécie isolada. Para temperaturas acima da temperatura de transição β (~ 270 K), a emissão da espécie agregada é favorecida, ocorrendo uma possível transferência de energia da espécie isolada para a agregada. O estiramento induz um aumento do comprimento de conjugação, refletido no fator de Huang-Rhys, $S_{ISO}^{L_0}|_{140K} = 0,40$ para amostra não estirada e $S_{ISO}^{2L_0}|_{140K} = 0,19$ para a amostra com a maior taxa de estiramento, tornando o espectro mais resolvido. Amostras não estiradas sob excitação paralela ao estiramento apresentaram polarização total de emissão $P = 3,4\%$ linearmente paralela ao estiramento e anisotropia de fluorescência de $r = 0,025$ e amostras com estiramento $L = 2L_0$ apresentaram $P = 46,1\%$ de emissão polarizada ao longo da direção de estiramento e uma anisotropia de fluorescência de $r = 0,27$. A emissão polarizada mostrou ser independente da temperatura. A anisotropia de fluorescência mostrou ser fortemente dependente do estiramento e da anisotropia para temperaturas acima de 340 K, temperatura característica de um início de transição de fase do PFO.

Palavras-chave: Elipsometria, Polifluoreno, Acoplamento Elétron-Fônon, Anisotropia, Fotoluminescência.

ABSTRACT

LONGARESI, R. H., **Study of the luminescence emission anisotropy of polymeric ordered films**. 171p. Tese (Doutorado) - Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

Photophysics processes in conjugated polymer are closely related with the molecular segments conformation. Conjugated polymers thin films has shown an intrinsic anisotropy due to the molecular segments conformation making this materials attractive in photophysics studies by its polarized emission when stimulated by light or biased. In this work, we correlated the photoluminescence spectra of a derivative PFO polymer thin films, namely poly(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl) end capped with dimethylphenyl, with the molecular anisotropy. Mechanically stretched thin films undergo a molecular rearrangement process of inducing emission of light predominantly polarized in the direction of stretch. The stretching also causes an increase in the effective conjugation length of the molecular segments influencing the electron-phonon coupling. By ellipsometry technique, it was possible to determine the polarization states of light (by the Stokes parameters) and temperature dependent stationary photoluminescence measurements enabled us to get the electron-phonon coupling from the Franck-Condon principle. Measurements of photoluminescence excitation (PLE) have determined that the PL spectrum consists of spectral overlap of the two emitting species: the isolated and aggregated species. At low temperatures the PL emission peaks has presented well-defined as a result of PFO molecular dynamics favoring the emission of the isolated species. For temperatures above the transition β temperature (~ 270 K), the emission of aggregated species is favored, causing a possible energy transfer isolated to aggregate species. The stretching induces an increase in the conjugation length, reflected in the Huang-Rhys factor $S_{ISO}^{L_0}|_{140K} = 0,40$ to non-stretched samples and $S_{ISO}^{2L_0}|_{140K} = 0,19$ for the sample with the highest draw ratio, making the spectrum more resolved. Unstretched samples under polarized excitation parallel to the stretching showed total polarized emission $P = 3,4\%$ linearly parallel to the stretching and fluorescence anisotropy of $r = 0,025$ and the $L = 2L_0$ samples showed $P = 46,1\%$ of polarized emission along the direction of stretching and fluorescence anisotropy $r = 0,27$. The polarized emission was found to be independent of temperature. The fluorescence anisotropy was found to be strongly dependent of stretching rates and for temperatures above 340 K, a characteristic onset temperature of phase transition of the PFO.

Keywords: Ellipsometry, polyfluorene, electron-phonon coupling, anisotropy, Photoluminescence.

LISTA DE FIGURAS

Figura 02.1: Representação dos orbitais s , p_x , p_y e p_z para um átomo monoelétrônico.....	34
Figura 02.2: Representação esquemática de um polímero conjugado com hibridização sp^2 quando descrito pelo modelo dos elétrons π	35
Figura 02.3: Diagrama de Jablonski: Representação esquemática dos vários processos radiativos e não radiativos em uma molécula.....	37
Figura 02.4: Distribuição energética dos segmentos moleculares como função do grau de conjugação molecular. Segmentos com maiores comprimentos de conjugação efetivo são menos energéticos do que segmentos com baixo grau de conjugação.....	39
Figura 02.5: Representação dos processos de emissão e absorção entre os estados moleculares indicando a importância dos estados vibracionais no espectro.....	40
Figura 02.6: Representação das energias potencial dos estados fundamental e excitado como função da posição nuclear.....	42
Figura 02.7: Representação do Princípio de Franck-Condon. A absorção a partir do nível vibracional fundamental é mais intensa para uma transição específica de um nível vibracional do estado excitado cujo máximo da função de onda esteja sobre o máximo do estado fundamental no diagrama de potencial. Transições para outros estados vibracionais também são possíveis, porém com probabilidades menores.....	47
Figura 02.8: Se a distância entre os núcleos na molécula permanece a mesma (a esquerda), ou aumenta de alguma forma (no centro), ou aumenta bruscamente (a direita) durante a excitação eletrônica, diferentes padrões de intensidade são encontrados para as várias bandas vibrônicas associadas com a transição eletrônica.....	48
Figura 02.9: Absorção e fluorescência na molécula. No espectro de absorção, a estrutura vibracional do estado eletrônico excitado pode ser observado, enquanto que na fluorescência pode ser observado a estrutura vibracional do estado fundamental. O espectro de fluorescência é deslocado para energias mais baixas com relação ao espectro de absorção.....	49
Figura 02.10: Forma de linha que compõem o espectro de emissão para o acoplamento com um fônon para $S = 0$ e $S = 1,0$	51
Figura 02.11: Representação esquemática das interações entre cadeias produzindo um nível energético mais baixo.....	53
Figura 03.1: Representação do feixe incidente sobre uma placa quarto de onda seguido pela passagem sobre um polarizador. Método utilizado na determinação dos	

parâmetros de Stokes via medidas de elipsometria.....	63
Figura 03.2: Representação esquemática de medidas de anisotropia.....	65
Figura 03.3: Emissão radiativa do dipolo orientado ao longo do eixo z.....	66
Figura 03.4: Representação da orientação de um cromóforo responsável pela emissão de luz polarizada.....	67
Figura 04.1: Representação molecular do derivado de polifluoreno utilizado no trabalho.....	70
Figura 04.2: Glovebox utilizada para confecção de dispositivos e soluções poliméricas.....	71
Figura 04.3: a) processo de spin casting de filmes finos e b) <i>Spin Coater</i> utilizado na fabricação de filmes finos. Filmes finos de PFO foram produzidos a partir de uma rotação de 1000 rpm durante 40 s.....	72
Figura 04.4: a) Criostato com o estirador acoplado utilizado para a realização de medidas e em b) visão do interior do criostato, onde pode ser visto o criostato interno juntamente com o estirador.....	72
Figura 04.5: Aparato experimental utilizado para medidas a temperatura ambiente e para medidas dependentes da temperatura. Em a) Entrada e saída de N ₂ líquido das espiras do estirador dentro do criostato para resfriamento da amostra; b) Válvulas de vácuo e entrada do gás hélio no criostato interno; c) Termopar e resistor acoplados no estirador e d) equipamento para controle da temperatura.....	73
Figura 04.6: Aparato experimental para medidas de elipsometria. L ₁ e L ₂ são as lentes, P ₁ , P ₂ e P ₃ são polarizadores.....	74
Figura 4.7: Obtenção da curva de elipsometria a partir dos espectros de fotoluminescência da amostra.....	75
Figura 04.8: Representação esquemática do fluorímetro utilizado para as medidas de PLE.....	76
Figura 04.9: a) Diagrama dos principais componentes ópticos da microscopia confocal de fluorescência de varredura a laser. b) Ilustração do bloqueio das fluorescências fora de foco realizada pelo <i>pinhole</i> , nesta figura os espelhos de varredura foram omitidos para facilitar a visualização da imagem. Adaptado de (HIBBS, 2004).....	77
Figura 05.1: Espectros de absorbância para diferentes graus de estiramento do filme fino de PFO. Em a) absorbância paralela ao estiramento e b) absorbância perpendicular ao estiramento.....	79
Figura 05.2: Representação do reordenamento molecular devido ao estiramento dos	

filmes de PFO sobre teflon.....	80
Figura 05.3: Dependência energética com o comprimento de conjugação em alcanos estudada por Pireaux na formação de estruturas de bandas em moléculas conjugadas.....	80
Figura 05.4: Espectro de transmitância no infravermelho utilizado para determinar as energias de vibração dos anéis aromáticos e cadeia lateral do PFO.....	81
Figura 05.5: Espectro da fotoluminescência de excitação do PFO. Nota-se claramente dois comportamentos distintos para os comprimentos de onda em 420 nm e 450 nm.....	82
Figura 05.6: Espectros de fluorescência em função da temperatura e estiramento. Em a) filmes não estirados L_0 ; b) estiramento $L=1,25 L_0$; c) estiramento $L=1,5L_0$; d) estiramento $L=1,75 L_0$ e; e) estiramento $L=2L_0$	84
Figura 05.7: Posição do pico 0-1 do espectro de fotoluminescência em função da temperatura para amostras com diferentes estiramentos.....	85
Figura 05.8: Ajuste teórico da intensidade da fotoluminescência. Em verde, temos representado a contribuição da parte isolada e, em azul e ciano, a contribuição da parte do agregado. A curva em vermelho representa a soma das partes individuais.....	86
Figura 05.9: Fotoluminescência para amostra não estirada sob diferentes temperaturas. Em a) 140K; b) 190K; c) 230K; d) 270K; e) 300K e f) 340K.....	87
Figura 05.10: Em a) e b) estão representados as dependências da meia largura das gaussianas ($\Delta\epsilon$) e dos fatores de Huang-Rhys (S) que compõem os espectros das espécies isolada e agregada, respectivamente.....	88
Figura 05.11: Aparecimento de bandas vibracionais mais intensas abaixo da linha de zero fônon das espécies a) isolada e b) agregada para amostras não estiradas.....	88
Figura 05.12: Determinação da energia de ativação de transição da fase β do PFO através da inclinação da reta. No caso, obtivemos $E_A = (0,21 \pm 0,04)$ eV.....	89
Figura 05.13: a) Temperatura de transição de fase β do PFO obtida a partir de medidas de relaxação dielétrica do material e b) o valor da energia de ativação desse processo. Dados gentilmente cedidos por Faria, G.C.....	89
Figura 05.14: Fotoluminescência para amostra com estiramento ($L = 1,25L_0$) sob diferentes temperaturas. Em a) 140K; b) 190K; c) 230K; d) 270K; e) 300K e f) 340K.....	91
Figura 05.15: Em a) e b) estão representados as dependências da meia largura das	

gaussianas ($\Delta\epsilon$) e dos fatores de Huang-Rhys (S) que compõem os espectros das espécies isolada e agregada, respectivamente.....92

Figura 05.16: Aparecimento de bandas vibracionais mais intensas abaixo da linha de zero fônon das espécies a) isolada e b) agregada para filmes com estiramento $L = 1,25L_0$92

Figura 05.17: Determinação da energia de ativação de transição da fase β do PFO através da inclinação da reta. No caso, para amostra com estiramento $L = 1,25L_0$ obtivemos $E_A = (0,19 \pm 0,03)$ eV.....93

Figura 05.18: Fotoluminescência para amostra com estiramento ($L = 1,5L_0$) sob diferentes temperaturas. Em a) 140K; b) 190K; c) 230K; d) 270K; e) 300K e f) 340K.....94

Figura 05.19: Aparecimento de bandas vibracionais mais intensas abaixo da linha de zero fônon das espécies a) isolada e b) agregada para filmes com estiramento $L = 1,5L_0$95

Figura 05.20: Em a) e b) estão representados as dependências da meia largura das gaussianas ($\Delta\epsilon$) e dos fatores de Huang-Rhys (S) que compõem os espectros das espécies isolada e agregada, respectivamente.....95

Figura 05.21: Determinação da energia de ativação de transição da fase β do PFO através da inclinação da reta. No caso, para amostra com estiramento $L = 1,5L_0$ obtivemos $E_A = (0,22 \pm 0,02)$ eV.....96

Figura 05.22: Fotoluminescência para amostra com estiramento ($L = 1,75L_0$) sob diferentes temperaturas. Em a) 140K; b) 190K; c) 230K; d) 270K; e) 300K e f) 340K.....97

Figura 05.23: Aparecimento de bandas vibracionais mais intensas abaixo da linha de zero fônon das espécies a) isolada e b) agregada para filmes com estiramento $L = 1,75L_0$98

Figura 05.24: Em a) e b) estão representados as dependências da meia largura das gaussianas ($\Delta\epsilon$) e dos fatores de Huang-Rhys (S) que compõem os espectros das espécies isolada e agregada, respectivamente.....98

Figura 05.2.25: Determinação da energia de ativação de transição da fase β do PFO através da inclinação da reta. No caso, para amostra com estiramento $L = 1,75L_0$ obtivemos $E_A = (0,20 \pm 0,02)$ eV.....99

Figura 05.26: Fotoluminescência para amostra com estiramento ($L = 2L_0$) sob diferentes temperaturas. Em a) 140K; b) 190K; c) 230K; d) 270K; e) 300K e f) 340K.....100

Figura 05.27: Aparecimento de bandas vibracionais mais intensas abaixo da linha de zero fônon das espécies a) isolada e b) agregada para filmes com estiramento $L = 2L_0$101

- Figura 05.28: Em a) e b) estão representados as dependências da meia largura das gaussianas ($\Delta\varepsilon$) e dos fatores de Huang-Rhys (S) que compõem os espectros das espécies isolada e agregada, respectivamente.....101
- Figura 05.29: Determinação da energia de ativação de transição da fase β do PFO através da inclinação da reta. No caso, para amostra com estiramento $L = 2L_0$ obtivemos $E_A = (0,23 \pm 0,04)$ eV.....102
- Figura 05.30: Variação do fator de acoplamento elétron-fônon para a espécie isolada em a) e para a espécie agregado ($\omega_v = 1.250 \text{ cm}^{-1}$) em b).....103
- Figura 05.31: Fotoluminescência integrada para as temperaturas de 140 K e 370 K com excitação de luz polarizada paralelamente ao estiramento do filme. A partir do ajuste teórico é possível obter os parâmetros de Stokes. Em a) a curva do filme não estirado (L_0); b) $L=1,50 L_0$ e; c) $L=2L_0$104
- Figura 05.32: Fotoluminescência integrada para as temperaturas de 140 K e 370 K com excitação de luz polarizada perpendicularmente ao estiramento do filme. A partir do ajuste teórico é possível obter os parâmetros de Stokes. Em a) a curva do filme não estirado (L_0); b) $L=1,50 L_0$ e; c) $L=2L_0$105
- Figura 05.33: Taxa de polarização de emissão e anisotropia para diferentes temperaturas e comprimentos de onda em função do estiramento do filme polimérico. Em a) amostras não estiradas; b) $L = 1,25L_0$; c) $L = 1,5L_0$; d) $L = 1,75L_0$; e) $L = 2L_0$ e; f) dependência da anisotropia com a temperatura para cada pico de emissão do espectro de fotoluminescência.....109
- Figura 05.34: Curvas de decaimento em função do estiramento. Em a) filmes não estirados, b) $L = 1,25L_0$, c) $L = 1,5L_0$, d) $L = 1,75L_0$ e em e) $L = 2L_0$111
- Figura 06.1: Espectros de fotoluminescência para filmes estirados ($L = 2L_0$) para diferentes temperaturas. O aumento da temperatura ocasiona uma diminuição na intensidade dos picos 0-0 e 0-1.....115
- Figura 06.2: Alargamento do espectro de emissão do agregado correspondendo à $\omega_v = 1.250 \text{ cm}^{-1}$. O aumento da temperatura favorece a dinâmica rotacional das cadeias laterais resultando numa maior interação entre as cadeias.....115
- Figura A01.01: Espectro fotoluminescente em função da temperatura para excitação perpendicular a direção de estiramento. Amostra não estirada.....124
- Figura A01.02: Espectro fotoluminescente em função da temperatura para excitação perpendicular a direção de estiramento. Amostra com estiramento $L = 1,25L_0$124
- Figura A01.03: Espectro fotoluminescente em função da temperatura para excitação perpendicular a direção de estiramento. Amostra com estiramento $L = 1,5L_0$125
- Figura A01.04: Espectro fotoluminescente em função da temperatura para excitação

perpendicular a direção de estiramento. Amostra com estiramento $L = 1,75L_0$125

Figura A01.05: Espectro fotoluminescente em função da temperatura para excitação perpendicular a direção de estiramento. Amostra com estiramento $L = 2L_0$126

Figura A02.01: Ajuste do espectro de fotoluminescência para temperaturas de 140K – 340 K para filme não estirado.....130

Figura A02.02: Ajuste do espectro de fotoluminescência para temperaturas de 140K – 340 K para filme com estiramento $L = 1,25L_0$134

Figura A02.03: Ajuste do espectro de fotoluminescência para temperaturas de 140K – 340 K para filme com estiramento $L = 1,5L_0$138

Figura A02.04: Ajuste do espectro de fotoluminescência para temperaturas de 140K – 340 K para filme com estiramento $L = 1,75L_0$141

Figura A02.05: Ajuste do espectro de fotoluminescência para temperaturas de 140K – 340 K para filme com estiramento $L = 2L_0$145

Figura A03.01: Curvas da fotoluminescência integrada para as temperaturas de 140 K, 270 K, 300 K e 370 K com excitação de luz polarizada paralelamente ao estiramento do filme. Amostra não estirada.....146

Figura A03.02: Curvas da fotoluminescência integrada para as temperaturas de 140 K, 270 K, 300 K e 370 K com excitação de luz polarizada paralelamente ao estiramento do filme. Amostra com estiramento $L = 1,25L_0$147

Figura A03.03: Curvas da fotoluminescência integrada para as temperaturas de 140 K, 270 K, 300 K e 370 K com excitação de luz polarizada paralelamente ao estiramento do filme. Amostra com estiramento $L = 1,5L_0$148

Figura A03.04: Curvas da fotoluminescência integrada para as temperaturas de 140 K, 270 K, 300 K e 370 K com excitação de luz polarizada paralelamente ao estiramento do filme. Amostra com estiramento $L = 1,75L_0$148

Figura A03.05: Curvas da fotoluminescência integrada para as temperaturas de 140 K, 270 K, 300 K e 370 K com excitação de luz polarizada paralelamente ao estiramento do filme. Amostra com estiramento $L = 2L_0$149

Figura A03.06: Curvas da fotoluminescência integrada para as temperaturas de 140 K, 270 K, 300 K e 370 K com excitação de luz polarizada perpendicular ao estiramento do filme. Amostra não estirada.....150

Figura A03.07: Curvas da fotoluminescência integrada para as temperaturas de 140 K, 270 K, 300 K e 370 K com excitação de luz polarizada perpendicular ao estiramento do filme. Amostra com estiramento $L = 1,25L_0$150

Figura A03.08: Curvas da fotoluminescência integrada para as temperaturas de 140 K, 270 K, 300 K e 370 K com excitação de luz polarizada perpendicular ao

estiramento do filme. Amostra com estiramento $L = 1,5L_0$	151
Figura A03.09: Curvas da fotoluminescência integrada para as temperaturas de 140 K, 270 K, 300 K e 370 K com excitação de luz polarizada perpendicular ao estiramento do filme. Amostra com estiramento $L = 1,75L_0$	152
Figura A03.10: Curvas da fotoluminescência integrada para as temperaturas de 140 K, 270 K, 300 K e 370 K com excitação de luz polarizada perpendicular ao estiramento do filme. Amostra com estiramento $L = 2L_0$	152
Figura A03.11: Curvas da fotoluminescência integrada para as temperaturas de 140 K, 270 K, 300 K e 370 K com excitação de luz polarizada paralelamente ao estiramento do filme. Amostra não estirada.....	153
Figura A03.12: Curvas da fotoluminescência integrada para as temperaturas de 140 K, 270 K, 300 K e 370 K com excitação de luz polarizada paralelamente ao estiramento do filme. Amostra com estiramento $L = 1,25L_0$	154
Figura A03.13: Curvas da fotoluminescência integrada para as temperaturas de 140 K, 270 K, 300 K e 370 K com excitação de luz polarizada paralelamente ao estiramento do filme. Amostra com estiramento $L = 1,5L_0$	154
Figura A03.14: Curvas da fotoluminescência integrada para as temperaturas de 140 K, 270 K, 300 K e 370 K com excitação de luz polarizada paralelamente ao estiramento do filme. Amostra com estiramento $L = 1,75L_0$	155
Figura A03.15: Curvas da fotoluminescência integrada para as temperaturas de 140 K, 270 K, 300 K e 370 K com excitação de luz polarizada paralelamente ao estiramento do filme. Amostra com estiramento $L = 2L_0$	156
Figura A03.16: Curvas da fotoluminescência integrada para as temperaturas de 140 K, 270 K, 300 K e 370 K com excitação de luz polarizada perpendicular ao estiramento do filme. Amostra não estirada.....	156
Figura A03.17: Curvas da fotoluminescência integrada para as temperaturas de 140 K, 270 K, 300 K e 370 K com excitação de luz polarizada perpendicular ao estiramento do filme. Amostra com estiramento $L = 1,25L_0$	157
Figura A03.18: Curvas da fotoluminescência integrada para as temperaturas de 140 K, 270 K, 300 K e 370 K com excitação de luz polarizada perpendicular ao estiramento do filme. Amostra com estiramento $L = 1,5L_0$	158
Figura A03.19: Curvas da fotoluminescência integrada para as temperaturas de 140 K, 270 K, 300 K e 370 K com excitação de luz polarizada perpendicular ao estiramento do filme. Amostra com estiramento $L = 1,75L_0$	158
Figura A03.20: Curvas da fotoluminescência integrada para as temperaturas de 140 K, 270 K, 300 K e 370 K com excitação de luz polarizada perpendicular ao estiramento do filme. Amostra com estiramento $L = 2L_0$	159

LISTA DE TABELAS

Tabela 05.2.3.01: Parâmetros de Stokes obtidos a partir do ajuste teórico para filme fino de polifluoreno sem estiramento (L_0). Análise para comprimento de onda no pico de emissão 0-1.....	107
Tabela 05.2.3.02: Parâmetros de Stokes obtidos a partir do ajuste teórico para filme fino de polifluoreno com estiramento $L = 1,5L_0$. Análise para comprimento de onda no pico de emissão 0-1.....	108
Tabela 05.2.3.03: Parâmetros de Stokes obtidos a partir do ajuste teórico para filme fino de polifluoreno com estiramento $L = 2L_0$. Análise para comprimento de onda no pico de emissão 0-1.....	108
Tabela 05.2.4.01: Tempo de decaimento das espécies isolada e agregada obtido a partir de medidas de espectroscopia confocal.....	112
Tabela A3.01: Parâmetros de Stokes amostra não estirada sob excitação paralela e perpendicular ao estiramento.....	160
Tabela A3.02: Parâmetros de Stokes amostra estirada ($L = 1,25L_0$) sob excitação paralela e perpendicular ao estiramento.....	161
Tabela A3.03: Parâmetros de Stokes amostra estirada ($L = 1,5L_0$) sob excitação paralela e perpendicular ao estiramento.....	162
Tabela A3.04: Parâmetros de Stokes amostra estirada ($L = 1,75L_0$) sob excitação paralela e perpendicular ao estiramento.....	163
Tabela A3.05: Parâmetros de Stokes amostra estirada ($L = 2L_0$) sob excitação paralela e perpendicular ao estiramento.....	164
Tabela A3.06: Parâmetros de Stokes amostra não estirada sob excitação paralela e perpendicular ao estiramento.....	165
Tabela A3.07: Parâmetros de Stokes amostra estirada ($L = 1,25L_0$) sob excitação paralela e perpendicular ao estiramento.....	166
Tabela A3.08: Parâmetros de Stokes amostra estirada ($L = 1,5L_0$) sob excitação paralela e perpendicular ao estiramento.....	167
Tabela A3.09: Parâmetros de Stokes amostra estirada ($L = 1,75L_0$) sob excitação paralela e perpendicular ao estiramento.....	168
Tabela A3.10: Parâmetros de Stokes amostra estirada ($L = 2L_0$) sob excitação paralela e perpendicular ao estiramento.....	169

LISTA DE SIGLAS

PFO - Polyfluorene

HOMO - Highest Occupied Molecular Orbital

LUMO - Lowest Unoccupied Molecular Orbital

IC - Internal Conversion

ISC - Intersystem Crossing

PL - Photoluminescence

ADS 129BE - American Dye Source 129 Blue Emitter

eV - electron Volt.

.

.

.

.

.

.

.

.

.

.

.

.

.

.

.

LISTA DE SÍMBOLOS

n Nível energético
 π Estado ligante
 π^* Estado anti ligante
 ϕ_i Orbital molecular i
 S Parâmetro de Huang-Rhys
 $\hbar$ Constante de Planck ($6,62 \cdot 10^{-34}$ J.s)
 k Constante de Boltzmann ($8,61 \cdot 10^{-5}$ eV/K)
 K Temperatura Kelvin
 $\text{\AA}$ Angstrom
 r Anisotropia de fluorescência
 Ω Ohm
 $\Delta\varepsilon$ Largura da meia banda da Gaussiana
 ε Energia do Pico da Gaussiana
 ω_v Energia do fônon ativo

.

.

.

.

.

.

.

.

.

.

.

.

.

.

.

.

.

.

.

.

.

SUMÁRIO

01 INTRODUÇÃO	31
02 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	34
02.1 Ligações em polímeros conjugados e estados eletrônicos	34
02.2 Estrutura de bandas	38
02.2.1 Superfície de energia potencial	41
02.2.2 Processos de emissão e absorção	43
02.2.2.1 Processos de Absorção	46
02.2.2.2 Processos de Emissão	49
02.2.2.3 Intensidade de forma de linha espectral	49
03 ESTADOS DE POLARIZAÇÃO DA LUZ E ANISOTROPIA DE EMISSÃO	55
03.1 Elipse de polarização	55
03.1.1 Formas degeneradas da elipse de polarização	57
03.2 Parâmetros de Polarização de Stokes	58
03.2.1 Parâmetros de Stokes	58
03.3 Anisotropia de fluorescência	64
04 PROCEDIMENTOS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	70
04.1 Preparação da amostra	70
04.2 Aparato experimental	72
04.2.1 Medidas de absorção UV-Vis	74
04.2.2 Medidas de elipsometria	74
04.2.3 Medidas de fotoluminescência de excitação	76
04.2.4 Medidas de FT-IR	76
04.2.5 Medidas de microscopia confocal	77
05 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS	79
05.1 Medidas de Absorção	79
05.1.1 UV-Vis	79
05.1.2 Infravermelho	82
05.2 Medidas de Fotoluminescência	82
05.2.1 Fotoluminescência de Excitação (PLE)	83
05.2.2 Fotoluminescência Estacionária	83
05.2.3 Elipsometria	104
05.2.4 Espectroscopia Confocal	111
06 CONCLUSÕES	114
REFERÊNCIAS	119
ANEXOS	125
Anexo 01: Espectros de fotoluminescência	125
Anexo 02: Ajuste teórico dos espectros de fotoluminescência	128
Anexo 03: Curvas de elipsometria	147

1 Introdução

Nos meandros da segunda metade da década de 1970, o químico Hideki Shirakawa (Universidade de Tsukuba, Japão) trabalhando juntamente com o físico Alan J. Heeger (Universidade da Califórnia em Santa Barbara, E.U.A.) nos laboratórios de MacDiarmid na Universidade da Pensilvânia, sintetizou o primeiro “metal orgânico” ao notar que a condutividade elétrica de um polímero conjugado, nominalmente o poliacetileno, poderia ser aumentada de cerca de dez ordens de grandeza por meio de processos de oxidação com cloro, bromo ou vapor de iodo⁽⁰¹⁾. Por analogia aos semicondutores extrínsecos, este processo foi chamado de “dopagem”. A partir da descoberta da condutividade elétrica do poliacetileno uma nova frente da física da matéria condensada surgiu, desafiando a lógica de que materiais amorfos fossem possíveis de serem compreendidas e descritas suas propriedades óticas e eletrônicas a partir de sua estrutura amorfa. Desde então, se nota um crescente número de estudos na área correlacionada as propriedades eletro-ópticas desses materiais, como por exemplo: processos condutividade elétrica de portadores em polímeros⁽⁰²⁻⁰⁴⁾, mecanismos de injeção de carga⁽⁰⁵⁻⁰⁷⁾, processos de recombinação de carga⁽⁰⁸⁾, emissão de luz⁽⁰⁹⁻¹²⁾ (eletroluminescência e fotoluminescência), migração de energia/carga entre cadeias e segmentos moleculares⁽¹³⁻¹⁵⁾, dentre outros⁽¹⁶⁾.

O crescente número de estudos na área de polímeros conjugados tornou possível a aplicação desses materiais na área da optoeletrônica através da fabricação de diodos⁽⁰⁹⁾, células eletroquímicas⁽¹⁷⁾, transistores^(18,19), células fotovoltaicas⁽²⁰⁾ e biossensores⁽²¹⁾ tendo como uma grande vantagem sobre os materiais inorgânicos os baixos custos de produção, sendo a matéria prima sintetizável e ainda a possibilidade de desenvolvimento da eletrônica flexível. Embora os dispositivos fabricados com polímeros conjugados tenham aspectos vantajosos, os materiais inorgânicos ainda permanecem superiores em relação à eficiência dos dispositivos, onde podemos citar como exemplo a enorme diferença entre os rendimentos de uma célula solar inorgânica em relação à orgânica⁽²⁰⁾ e a não degradação devido a tempera do meio ambiente^(22,23).

Um dos grandes atrativos desses materiais está na possibilidade de emissão de luz através da eletroluminescência. Nesse processo, temos a injeção de carga no volume (*bulk*) do material através de eletrodos previamente determinados de acordo com a função trabalho do metal e do polímero e um subsequente processo de recombinação de elétrons e buracos dentro do material resultando na formação de um éxciton responsável pelos processos radiativos e não radiativos. A natureza das transições óticas envolvidas favorece uma descrição em termos de estados π não localizados (éxciton de Wannier-Mott)⁽²⁴⁾ ou através de estados moleculares

localizados (éxciton de Frenkel)⁽²⁵⁾. Para um éxciton formado a partir de uma dissociação de pares (elétron e buraco) há quatro possíveis modos de combinarmos os spins semi-inteiros dos portadores de carga. Destes, três formam um spin resultante igual a um (estado tripleto) e somente um forma spin resultante igual a zero (estado singleto)⁽²⁶⁾. O estado tripleto não é ligado por uma transição permitida por dipolo ao estado fundamental e, portanto não participa do processo da eletroluminescência (estados singletos). Assim a eficiência quântica da eletroluminescência tende a ser menor do que a eficiência quântica da fotoluminescência⁽²⁶⁾.

O processo de emissão de luz através da fotoluminescência se relaciona com processos de emissão estimulada no material. Processos de emissão estimulada acontecem nos polímeros conjugados devido à excitação de moléculas promovendo-as para um estado excitado de maior energia, seguida de uma relaxação molecular ou uma transferência de energia ou de uma carga (elétron) para uma molécula no estado fundamental. Seja, D* (molécula “doadora”) a transferência de energia de excitação ou a migração de um elétron da molécula excitada para uma molécula A (molécula “receptora”) no estado fundamental. A transferência de energia pode ocorrer para uma molécula doadora D no estado fundamental, *migração de energia*, ou para uma molécula receptora A diferente:

No caso da transferência de energia dois diferentes tipos de mecanismo podem ocorrer. Quando uma fraca interação ocorre entre os momentos de transição dos processos $D^* \leftrightarrow D$ e $A \leftrightarrow A^*$, a transferência de energia pode ocorrer via interações do tipo dipolo-dipolo e recebe o nome de transferência do tipo *Forster*⁽²⁷⁾. Esse mecanismo frequentemente ocorre nos processos de transferência de energia entre um doador no estado singleto excitado e um receptor no estado fundamental. Interações entre o estado tripleto do doador e o estado fundamental do receptor resultam na transferência de energia por troca de elétron. A taxa constante desse processo conhecido como mecanismo de transferência de elétron de *Dexter*⁽²⁸⁾.

A anisotropia intrínseca que os polímeros conjugados apresentam⁽²⁹⁾, tornam esses materiais atrativos com relação aos processos de emissão de luz estimulada, uma vez que a anisotropia nesses materiais ocasiona a emissão de luz polarizada⁽³⁰⁾. Utilizando técnicas de fabricação de filmes finos⁽³¹⁾, camadas de alinhamento⁽³²⁾ ou técnicas de estiramento⁽³³⁾ é possível fabricar dispositivos emissores de luz controlando o ordenamento dos segmentos moleculares (aumentando a anisotropia) objetivando a emissão de luz polarizada.

Os estados de emissão da luz por processos estimulados em polímeros conjugados podem ser medidos através de técnicas da elipsometria⁽³⁴⁾ utilizando os parâmetros de Stokes⁽³⁵⁾ em medidas da fotoluminescência estacionária. Tais parâmetros nos fornecem os estados de polarização da luz (linearmente polarizada, inclinada em $\pm 45^\circ$ e circularmente polarizada), a polarização total e também informações sobre a anisotropia molecular através da anisotropia de fluorescência⁽³⁶⁾.

Ainda através de medidas de fotoluminescência estacionária, porém dependentes da temperatura, podemos determinar a influência de processos relacionados à relaxação energética dos estados vibracionais de cada estado

eletrônico a partir dos parâmetros de Huang-Rhys, onde estes nos fornecem informações acerca da energia de acoplamento entre estes estados. Ainda, podemos obter informações sobre o ordenamento molecular do sistema conjugado, pois como veremos, o parâmetro de Huang-Rhys determina a fração energética perdida para os fônons durante uma transição eletrônica entre os estados fundamental e excitado. Logo, para segmentos com maior comprimento de conjugação efetivo teremos um menor *gap* de energia entre estes estados o que resulta em um menor fator de acoplamento, como será visto no Capítulo 05.

A proposta do trabalho é estudar os processos de emissão de luz em polímeros conjugados, determinando os estados de polarização da luz emitida e correlacionando essa emissão com a estrutura morfológica do filme. A proposta em questão é fundamentada a partir da anisotropia intrínseca da estrutura eletrônica que os polímeros conjugados apresentam, possibilitando o estudo da emissão de luz polarizada desses materiais através de técnicas que possam correlacionar sua emissão com a morfologia. No presente trabalho, procuramos correlacionar o efeito do estiramento dos filmes finos no ordenamento molecular e como esse ordenamento influencia na emissão de luz polarizada. Observa-se um efeito sobre a polarização da luz emitida por filmes orientados que parecem indicar que os segmentos mais curtos, quando excitados, antes de relaxarem emitindo um fóton, transferem sua energia aos segmentos mais longos, e esses participam do processo de emissão. Além disso, determinamos o acoplamento elétron-fônon através de Huang-Rhys correlacionamos-os aos processos de ordenamento molecular via estiramento dos filmes finos.

Assim, estudamos a emissão polarizada do derivado de polifluoreno, PFO, em função do grau de estiramento mecânico e da temperatura. Medidas de anisotropia de fluorescência, absorção e elipsometria, forneceu evidências sobre a emissão orientada (luz polarizada) dos segmentos alinhados ao longo da direção de estiramento e evidências sobre a transferência de energia entre os segmentos moleculares.

O presente documento está dividido em 6 partes: (1) Introdução, (2) Modelo Teórico, (3) Estados de Polarização, (4) Procedimento Experimental, (5) Discussão e Apresentação de Resultados e (6) Conclusões. De forma breve nos capítulos seguintes será dada uma descrição e abordagem teórica sobre fenômenos relacionados a polímeros conjugados e processos de emissão nesses materiais (Capítulo 2) e veremos o modelo adotado para determinar os estados de emissão da luz nos materiais (Capítulo 3); no Capítulo 4 será abordado o procedimento experimental onde apresentamos uma descrição dos métodos de fabricação e medidas utilizadas no trabalho; no Capítulo 5 apresentamos as medidas e discussões sobre os resultados objetivando as conclusões finais apresentadas no Capítulo 6.

2 Fundamentos Teóricos

O presente capítulo tem por objetivo apresentar uma sucinta descrição do polímeros conjugados, focando principalmente nos processos de hibridização dos orbitais moleculares responsáveis pelo surgimento das bandas π e π^* . A partir de então, o modelo físico acerca dos processos de excitação molecular é tratado levando em conta os níveis vibracionais moleculares.

02.1. Ligações em polímeros conjugados e estados eletrônicos

Podemos compreender as ligações químicas nos polímeros conjugados através do modelo de hibridização do orbital molecular. Neste modelo, as ligações moleculares responsáveis pela estrutura molecular podem ser descritas a partir de uma combinação linear dos orbitais atômicos. Para moléculas constituídas de carbonos os orbitais envolvidos na hibridização serão os orbitais $2s$, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$, (demonstrado na Figura 02.1) correspondendo à segunda camada eletrônica ($n=2$) do átomo de carbono. Para os polímeros conjugados, temos a hibridização sp^2 característica apresentada devido às duplas ligações.

Figura 02.1: Representação dos orbitais s , p_x , p_y e p_z para um átomo monoelétrico.

Utilizando o modelo orbital, podemos representar os estados eletrônicos a partir de diferentes funções de onda, caracterizada pelos quatro números quânticos n , l , m_l e m_s . O número n corresponde ao nível energético, enquanto que l representa o momento angular, dado por valores inteiros situados entre $(n-1) \geq l \geq 0$; m_l corresponde a projeção do momento angular ao longo do eixo z compreendendo valores $-l \leq m_l \leq +l$ e m_s corresponde a projeção do spin no eixo z com valores de $\pm(1/2)$.

Assim para a hibridização sp^2 temos a formação de ligações σ entre os carbonos (devido aos orbitais $2s$, $2p_x$ e $2p_y$) e perpendiculares a esse plano de ligação temos a formação das ligações π . Os elétrons no orbital σ são localizados na ligação σ , enquanto os elétrons no orbital π são deslocalizados através de toda a molécula.

No tratamento da Hamiltoniana, podemos separar os orbitais σ e π de tal forma que possamos tratar somente o aparecimento dos efeitos eletrônicos causados pelas bandas π de valência (ligantes) e condução (anti-ligantes), denotadas por π e π^* respectivamente. Essa banda possui uma energia eletrônica de excitação de $2 \sim 3$ eV o que tornam esses materiais atrativos uma vez que essa faixa de energia corresponde a energias compreendidas no espectro da luz visível. Os estados ligantes e anti-ligantes são comumente chamados de HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) e LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*).

Podemos descrever os estados eletrônicos dos polímeros conjugados através do modelo dos elétrons π (π -electron model). Considere a representação esquemática de um polímero conjugado da Figura 02.2. No modelo do elétron π , cada vértice é um sitio representando um grupo C-H com um orbital π , possuindo em média, um elétron por orbital π .

Figura 02.2: Representação esquemática de um polímero conjugado com hibridização sp^2 quando descrito pelo modelo dos elétrons π .

No modelo, os elétrons σ e o núcleo são considerados estáticos blindando as interações Coulombianas entre os elétrons remanescentes. Em particular, eles blindam as interações núcleo-núcleo, as interações entre os elétrons π e o núcleo e as interações mútuas entre os elétrons π . Iremos representar essa blindagem através de uma constante dielétrica e pela redução da carga efetiva do núcleo para $+Q$ para grandes distancias.

Considere $V_p(r; \{R\})$ como um pseudo potencial representando as interações entre os elétrons π e o núcleo (r vale para as coordenadas do elétron e R as coordenadas do núcleo) e $V_{e-e}^{eff}(r - r')$ o potencial efetivo na interação elétron-elétron. Desde que os orbitais atômicos não estão auto normalizados, devemos ortogonalizá-los*. Seja

$$\tilde{t}_{ij} = \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \left[\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V_p(\mathbf{r}; \{\mathbf{R}\}) \right] \phi_j(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (02.1)$$

e

* Para um estudo mais detalhado: *The International Series of Monographs on Physics: Eletronic and Optical Properties of Conjugated Polymer*, William Barford, Oxford Science Publication, 2005.

$$\tilde{V}_{ijkl} = \iint \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_k^*(\mathbf{r}') V_{e-e}^{eff}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \phi_l(\mathbf{r}') \phi_j(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \quad (02.2)$$

onde a integral na Eq.(02.2) será dominada pelos termos diagonais:

$$U_i \equiv V_{iiii} = \iint \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_i^*(\mathbf{r}') V_{e-e}^{eff}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \phi_i(\mathbf{r}') \phi_i(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \quad (02.3)$$

que corresponde a interação entre os elétrons no mesmo orbital, e

$$V_{ij} \equiv \tilde{V}_{iijj} = \iint \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_i^*(\mathbf{r}') V_{e-e}^{eff}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \phi_j(\mathbf{r}') \phi_j(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \quad (02.4)$$

correspondendo as interações entre elétrons nos orbitais ϕ_i e ϕ_j . Como podemos parametrizar o modelo dos elétrons π aos ajustes experimentais, podemos desprezar os termos de troca dados pela sobreposição da função de onda $\phi_i^*(\mathbf{r})\phi_j(\mathbf{r})$. Se considerarmos que a integral, dada pela Eq.(02.1) seja diferente de zero apenas para elétrons no mesmo orbital ou em orbitais vizinhos, temos:

$$\epsilon_i \equiv \tilde{t}_{ii} \quad (02.5)$$

caracterizando a energia potencial no sítio, e

$$t_i \equiv -\tilde{t}_{i,i+1} \quad (02.6)$$

sendo a integral de hibridização do vizinho mais próximo.

Com estas aproximações, podemos escrever a Hamiltoniana supondo a aproximação de Born-Oppenheimer para os elétrons π como

$$H^\pi = \sum_i \epsilon_i N_i - \sum_{i\sigma} t_i (c_{i+1\sigma}^\dagger c_{i\sigma} + c_{i\sigma}^\dagger c_{i+1\sigma}) + U \sum_i N_{i\uparrow} N_{i\downarrow} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij} N_i N_j + V_{n-n} \quad (02.7)$$

onde $N_i = \sum_\sigma N_{i\sigma}$ vale para o número de elétrons no orbital $\phi_i(r)$ e V_{n-n} é a interação núcleo-núcleo. Os termos na Eq.(02.7) devem ser compreendidos como:

- $\epsilon_i N_i$ é a energia potencial dos elétrons no orbital $\phi_i(r)$;
- $-t_i (c_{i+1\sigma}^\dagger c_{i\sigma} + c_{i\sigma}^\dagger c_{i+1\sigma})$ representa a transferência de elétrons entre sítios de orbitais diferentes;
- $U N_{i\uparrow} N_{i\downarrow}$ representa a interação Coulombiana entre dois elétrons no mesmo orbital (ou no mesmo sítio);
- $V_{ij} N_i N_j$ representa a interação Coulombiana entre os elétrons no orbital $\phi_i(r)$ com

elétrons no orbital $\phi_j(r)$ (ou em sítios diferentes).

Assim, quando promovemos a excitação de um elétron do nível fundamental HOMO (orbital π) para um estado excitado LUMO (orbital π^*) através da absorção de um fóton, este estado de excitação possui um tempo de vida muito curto por ser um estado energeticamente de não equilíbrio com as moléculas vizinhas. O decaimento para o estado fundamental será predito por processos não radiativos e radiativos determinantes dos processos fotofísicos em sistemas moleculares. Os processos fotofísicos que podem ocorrer em uma molécula quando esta absorve luz e emite por processos radiativos ou decaem por processos não radiativos podem ser vistos e explicados através do diagrama de Jablonski representado na Figura 02.3.

Figura 02.3: Diagrama de Jablonski: Representação esquemática dos vários processos radiativos e não radiativos em uma molécula⁽⁸³⁾.

Este diagrama mostra esquematicamente o estado singlete fundamental S_0 , os estados singletos excitados S_1 e S_2 e também o estado tripleto T_1 . Para moléculas poliatômicas o espaçamento entre os níveis vibracionais diminuem rapidamente com o aumento da energia, e a densidade de estados aumenta rapidamente quando a energia vibracional aumenta. A convenção padrão do diagrama é demonstrada por setas retas para processos de absorção e emissão e para os processos não radiativos setas onduladas.

A emissão ou luminescência é dita como fluorescente ou fosforescente, dependendo se ela corresponde a uma transição permitida ou proibida pelo spin, respectivamente. De um modo similar, transições não radiativas entre estados de mesma multiplicidade e de diferentes multiplicidades são conhecidas como conversão interna (IC – *Internal Conversion*) e cruzamento entre sistemas (ISC – *Intersystem Crossing*) respectivamente.

A partir da Figura 02.3 podemos ver que uma molécula pode alcançar um nível vibracional excitado do estado eletronicamente excitado S_1 através da

absorção de um fóton ou através da conversão interna de um dos níveis vibracionais de um estado eletrônico mais energético (S_2). A partir do nível vibracional zero do estado S_1 a molécula pode retornar ao estado fundamental S_0 por fluorescência, ou ela pode alcançar o estado tripleto T_1 pelo cruzamento entre sistemas, e após a perda de excesso de energia vibracional ela pode retornar ao estado fundamental S_0 por fosforescência. A desativação não radiativa do estado S_1 para o estado S_0 pode ocorrer via conversão interna seguida de uma relaxação vibracional. A desativação não radiativa do estado T_1 para o estado S_0 pode ocorrer através do cruzamento entre sistemas seguida da relaxação vibracional.

O diagrama de Jablonski demonstra todos os possíveis caminhos que um estado excitado pode decair para um estado subsequente de menor energia até o estado fundamental. O diagrama deixa clara a importância não apenas dos estados puramente eletrônicos (S_0 , S_1 , S_2 ...), mas também os estados vibracionais (0, 1, 2,...) que cada estado eletrônico possui. Assim, devemos considerar um formalismo que tenha uma contribuição eletrônica (Eq.02.7) dos estados excitados e também um formalismo para a descrição dos estados vibracionais.

02.2. Estrutura de Bandas

A partir da teoria dos orbitais moleculares, vimos que a sobreposição dos orbitais p_z entre carbonos adjacentes geram estados deslocalizados sobre toda a molécula resultando no aparecimento de bandas (π e π^*). Pelo modelo do elétron π , supomos que cada grupo C-H possui um elétron em seu orbital, sendo este, portanto o responsável pelos processos de condução elétrica e absorção/emissão de fóton. Ao longo da cadeia dos polímeros conjugados teremos sempre um sequência de duplas e simples ligações se repetindo entre os carbonos adjacentes (Instabilidade de Pierls⁽³⁷⁻³⁹⁾) determinando o comprimento de conjugação da molécula. Assim, o comprimento de conjugação molecular estará intimamente correlacionado com a estrutura eletrônica de nosso material. De acordo com a literatura, essa relação energética com o grau de conjugação n (o número de unidades monoméricas sem interrupção) será dada por uma relação de dispersão da energia, onde seguimentos moleculares com baixo grau de conjugação são tidos como segmentos mais energéticos e à medida que aumentamos o grau de conjugação a energia eletrônica diminui^(40,41).

Vamos considerar nosso polímero conjugado sendo formado por uma distribuição de segmentos moleculares orientados randomicamente, estes possuindo diferentes graus de conjugação n responsáveis pelo aparecimento das bandas $\pi - \pi^*$ e separados por segmentos moleculares não conjugados, como esquematizado na Figura 02.4.

Figura 02.4: Distribuição energética dos segmentos moleculares como função do grau de conjugação molecular. Segmentos com maiores comprimentos de conjugação efetivo são menos energéticos do que segmentos com baixo grau de conjugação.

Devido à quebra de conjugação no segmento molecular causado por torções e pela desordem molecular o polímero pode ser descrito por uma distribuição estatística de energia devido aos diferentes graus de conjugação, tornando o elétron localizado, ou seja, sua função de onda estará confinada a extensão do segmento e não mais deslocalizada através de toda a extensão da cadeia polimérica (cadeia perfeitamente conjugada sem torções e/ou desordem). De acordo com nosso modelo, podemos fazer uma analogia energética devido à distribuição energética associada ao comprimento de conjugação com o problema unidimensional do poço quântico.

Como pode ser visualizado na Figura 02.4, os estados eletrônicos são acoplados com os estados vibracionais, representados pelo gradiente de cor em cada “poço” de cada segmento molecular. Podemos representar os processos de absorção e emissão nos polímeros conjugados de acordo com a Figura 02.5 onde fica clara a importância dos estados vibracionais ao longo dos processos radiativos e não radiativos do diagrama de Jablonski (ver Figura 02.3).

Figura 02.5: Representação dos processos de emissão e absorção entre os estados moleculares indicando a importância dos estados vibracionais no espectro⁽⁴⁸⁾.

Na Figura 02.5 estão representados as energias do estado fundamental a e do estado excitado b utilizando a representação de coordenadas normais (R) do sistema e para cada estado eletrônico (fundamental e excitado) temos a distribuição dos estados vibracionais (0, 1, 2, 3...). Podemos determinar o acoplamento dos estados eletrônico-vibracionais durante a transição ótica (absorção $\rightarrow$ emissão) através dos parâmetros de Huang-Rhys. Vemos que os processos de relaxação dentro da cadeia (processos não radiativos) entre os diferentes estados vibracionais de um estado eletrônico após a excitação são responsáveis pela separação entre os espectros de absorção e emissão (deslocamento Stokes). Na figura, os processos de absorção ($a \rightarrow b$) e emissão ($b \rightarrow a$) estão representados pelas linhas verticais, onde vemos que durante a absorção temos a promoção de um elétron do nível fundamental (a_0) para os níveis excitados (b_n , $n = 1, 2, 3...$) ao passo que a emissão ocorre do nível excitado b de menor estado vibrônico (b_0) para o nível eletrônico fundamental (a_n , $n = 1, 2, 3...$). Vale ressaltar que os processos fotofísicos em moléculas conjugadas são extremamente complexos e que na Figura 02.5 é apenas uma representação simplória, não levando em conta os diferentes graus de conjugação e processos de relaxação energética que ocorre entre os modos vibracionais de um mesmo estado eletrônico.

Para podermos descrever os processos óticos nos polímeros conjugados fica clara então, a necessidade de levarmos em conta no Hamiltoniano (Eq.02.7) a contribuição dos estados vibrônicos. Através do modelo teórico de superfície de energia potencial, podemos descrever as energias associadas para cada modo vibracional e consequentemente poderemos descrever a função de onda total dada pela contribuição eletrônica e vibrônica.

02.2.1. Superfície de Energia Potencial

Definimos sucintamente a superfície de energia potencial como uma relação – matemática ou gráfica – entre a energia de uma molécula (ou uma coleção de moléculas) e sua geometria. Assim, pela aproximação de Born-Oppenheimer, na qual consideramos o núcleo da molécula em estado estacionário quando comparado com o movimento dos elétrons, podemos descrever a posição geométrica para cada núcleo e associarmos uma energia (autoestado do Hamiltoniano). Um gráfico da energia como função de todas as variáveis geométricas de configuração (comprimento de conjugação, torção, alongação, dobragem, etc.) $Q_1, Q_2, \dots, Q_n \equiv Q$ fornece uma superfície que contém a energia em função dessas coordenadas⁽⁴²⁾. Determinando-se as geometrias das estruturas estáveis e a forma dos mínimos de potencial que lhes estão associados, é possível obter os espectros rotacional e vibracional das moléculas⁽⁴³⁾, uma vez que, nesse modelo os pontos estacionários com energias mais baixas (primeiro nível vibracional de cada estado eletrônico) correspondem a estruturas moleculares estáveis (mínimo global e local) e estados de transição (pontos de sela). Iremos tratar apenas das superfícies de energia potencial para os estados eletrônicos fundamental e o excitado mais baixo, ou seja, determinaremos as coordenadas Q_a (estado fundamental) e Q_b (primeiro estado eletrônico excitado), desprezando as demais coordenadas geométricas Q que satisfazem a equação de Schroedinger.

Consideremos uma transição radiativa entre os estados a e b de uma determinada excitação. Usando o modelo configuracional de uma única coordenada e , tomando uma aproximação harmônica (desconsiderando o potencial de Morse^(44,45)), podemos representar as curvas da energia potencial dos estados a e b conforme Figura 02.6. A partir da aproximação de Born-Oppenheimer, assumimos as funções de onda

$$\Psi_a(r, R)\chi_a(n) \quad (02.8a)$$

$$\Psi_b(r, R)\chi_b(m) \quad (02.8b)$$

para o estado fundamental e excitado, onde levamos em conta os níveis eletrônicos ($\Psi_i(r, R)$) e vibracionais ($\chi_i(v)$) e a função de onda eletrônica sendo dependente das coordenadas do núcleo (R) e do elétron (r) para cada estado específico. Assumiremos ainda, por simplicidade da análise, que as frequências vibracionais dos estados fundamental e excitado sejam a mesma, porém, os valores médios das coordenadas de configuração Q sejam diferentes como requerimento da diferença no acoplamento elétron-fônon dos estados fundamental e excitado. Assim, quanto maior a diferença no acoplamento, maior será $\Delta Q = (Q_0^b - Q_0^a)$ ⁽⁸⁴⁾.

Figura 02.6: Representação das energias potencial dos estados fundamental e excitado como função da posição nuclear.

A energia potencial no estado fundamental *a* pode ser representada por

$$E^a(Q) = E_0^a + \frac{1}{2}M\omega^2(Q - Q_0^a)^2 \quad (02.9)$$

onde *M* é a massa eletrônica e ω é a frequência vibracional. Assumindo que $E_0^a = 0$. A energia potencial no estado *b* será dada pela diferença de energia devido aos potenciais de energia mínima de *a* e *b* mais a diferença de energia devido aos níveis vibracionais *n* do estado *a* e *m* do estado *b*. Assim

$$E_b(Q) = E_{ab} - \frac{1}{2}M\omega^2(Q_0^b - Q_0^a)^2 + \frac{1}{2}M\omega^2(Q - Q_0^a)^2 \quad (02.10)$$

$$E_b(Q) = E_{ab} + \frac{1}{2}M\omega^2(Q - Q_0^a)^2 - M\omega^2(Q - Q_0^a)(Q_0^b - Q_0^a) \quad (02.11)$$

onde definimos E_{ab} , dado por

$$E_b(Q) - E_a(Q) = E_{ab} - M\omega^2(Q - Q_0^a)(Q_0^b - Q_0^a) \quad (02.12)$$

Assim, vemos que a diferença de energia entre os estados é diretamente proporcional a $(Q - Q_0^a)$, definindo um acoplamento linear entre os estados eletrônicos e vibracionais.

A energia vibracional para o estado eletrônico b pode ser escrita sob a seguinte forma

$$E_b(Q) = E_{ab} + \frac{1}{2}M\omega^2(Q - Q_0^a)^2 - A\hbar\omega\left(\frac{M\omega}{\hbar}\right)^{1/2}(Q - Q_0^a) \quad (02.13)$$

onde a constante adimensional

$$A = \left(\frac{M\omega}{\hbar}\right)^{1/2}(Q_0^b - Q_0^a) \quad (02.14)$$

caracteriza o acoplamento elétron-fônon entre os estados eletrônicos a e b . Podemos caracterizar este acoplamento através do parâmetro de Huang-Rhys:

$$S = \frac{A^2}{2} = \frac{1}{2}\left(\frac{M\omega}{\hbar}\right)^{1/2}(Q_0^b - Q_0^a) = \frac{E_{DISS}}{\hbar\omega} \quad (02.15)$$

onde E_{DISS} está definido na Figura 02.6. O parâmetro S mede, portanto o deslocamento relativo entre os mínimos das superfícies de energia potencial entre os estados fundamental e excitado, ou seja, quanto menor o parâmetro S menor a energia que separa os estados eletrônicos. Nos polímeros conjugados, associamos a energia entre dois estados fundamental e excitado ao comprimento de conjugação efetiva do segmento molecular. Assim, quanto menor o parâmetro S , podemos dizer que menor será o comprimento de conjugação efetiva do segmento molecular.

Desta forma, as transições eletrônicas na absorção e emissão nos polímeros conjugados entre os estados a e b podem ser analisados a partir de um diagrama de configuração, como mostrado na Figura 02.6. A forma de linha espectral será fortemente dependente do parâmetro de Huang-Rhys, ou seja, da energia de acoplamento elétron-fônon entre os estados fundamental e excitado.

02.2.2. Processos de Emissão e Absorção

Utilizando a teoria da perturbação, é possível determinar a taxa de transição entre dois estados eletrônico-vibracional dos estados fundamental e excitado^(46,47). Nesse contexto, temos como estado fundamental e excitado as bandas de valência e condução representado pelas bandas π e π^* .

Consideremos uma molécula em seu estado estacionário, sendo descrito pelo Hamiltoniano H_0 com autoestados $|n\rangle$ e autovalores E_n^0 . Quando essa molécula for

exposta a uma radiação eletromagnética, podemos observar uma transição do estado fundamental para um estado excitado. A radiação produz uma perturbação no Hamiltoniano, de tal forma que o Hamiltoniano será descrito pelo Hamiltoniano do estado estacionário adicionado a um Hamiltoniano dependente do tempo devido à perturbação. Podemos descrever os novos autoestados do Hamiltoniano perturbado ($H_0 + H_1$) como uma combinação linear dos autoestados estacionários

$$\Psi = \sum_n c_n(t) |n\rangle \exp\left(-i \frac{E_n t}{\hbar}\right) \quad (02.16)$$

onde Ψ satisfaz a eq. de Schrödinger dependente do tempo

$$(H_0 + H_1) \sum_n c_n(t) |n\rangle \exp\left(-i \frac{E_n t}{\hbar}\right) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_n c_n(t) |n\rangle \exp\left(-i \frac{E_n t}{\hbar}\right) \quad (02.17)$$

Considerando $H_0 |n\rangle = E_n^o |n\rangle$ a eq. (02.17) se reduz a forma

$$H_1 \sum_n c_n(t) |n\rangle \exp\left(-i \frac{E_n t}{\hbar}\right) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_n c_n(t) |n\rangle \exp\left(-i \frac{E_n t}{\hbar}\right) \quad (02.18)$$

Sejam os autoestados $|a\rangle$ e $|b\rangle$ sendo descritos por funções de ondas ortogonais do sistema não perturbado e considere a perturbação dada por

$$H_1 = A \exp(-i\omega t) + A^* \exp(i\omega t) \quad (02.19)$$

onde A é uma função apenas das coordenadas espaciais. Podemos demonstrar através das eq.(02.18) e eq.(02.19) que a probabilidade de encontrarmos o sistema, inicialmente no estado fundamental a , no estado final b após um tempo t , será dada por $|c_b(t)|^2$, onde

$$c_b(t) = -\frac{i}{\hbar} \left[A_{ba} \left(\frac{\exp(i(\omega_{ba} - \omega)t) - 1}{i(\omega_{ba} - \omega)} \right) + A_{ba}^* \left(\frac{\exp(i(\omega_{ba} + \omega)t) - 1}{i(\omega_{ba} + \omega)} \right) \right] \quad (02.20)$$

onde $A_{ba} = \langle b|A|a\rangle$, $A_{ba}^* = \langle b|A^*|a\rangle$ e $E_b - E_a = \Delta E = \hbar\Delta\omega = \hbar\omega_{ba}$.

A probabilidade de transição dada pelo coeficiente acima, representa os estados de absorção e emissão quando:

- $\omega_{ba} - \omega = 0$. Ou seja, $\omega_{ba} = \omega = (E_b - E_a)/\hbar$ o que corresponde ao processo de

absorção, onde o estado b possui energia maior que o estado a ;

- $\omega_{ba} + \omega = 0$. Neste caso, o estado b possui energia menor que o estado a por uma diferença de $\hbar\omega$. Essa transição se relaciona com o processo de emissão.

A partir da eq.(02.20), podemos observar um máximo para as taxas de

emissão e absorção. No caso da absorção, vemos que o máximo ocorre para frequências próximas às frequências correspondentes a diferença de energia entre os estados excitado e fundamental, ou seja, quando $\omega \approx \omega_{ba}$ chamada de frequência ressonante. Assim, se a perturbação é devida a uma grande quantidade de modos oscilantes correspondentes a radiação de excitação, podemos descrever o Hamiltoniano perturbado sobre a forma

$$H_1 = \sum_{\omega} A^{\omega} \exp(-i\omega t) + |A^{\omega} \exp(-i\omega t)|^* \quad (02.21)$$

onde o segundo termo do somatório representa apenas o complexo conjugado da função que descreve a perturbação.

A probabilidade de ocorrer a transição de estados de $a \rightarrow b$ em um instante de tempo t qualquer devido a esta perturbação é encontrada somando sobre todas as perturbações de todos os modos de oscilação. Assim, para a absorção:

$$|c_b(t)|^2 = 4 \sum_{\omega} \left| \frac{A_{ba}}{\hbar} \right|^2 \frac{\sin^2 \left(\frac{(\omega_{ba} - \omega)t}{2} \right)}{(\omega_{ba} - \omega)^2} \quad (02.22)$$

Se a densidade de modos de oscilação ser grande o suficiente para formar um contínuo, trocamos o somatório acima por uma integração. A densidade de modos (número de modos por unidade de frequência angular) é escrita como $\rho(\omega)$. A probabilidade será dada por:

$$|c_b(t)|^2 = 4 \int_{-\infty}^{\infty} \left| \frac{A_{ba}}{\hbar} \right|^2 \frac{\sin^2 \left(\frac{(\omega_{ba} - \omega)t}{2} \right)}{(\omega_{ba} - \omega)^2} \rho(\omega) d\omega \quad (02.23)$$

Como mencionado anteriormente, na condição de ressonância temos uma contribuição apenas das excitações $\omega \approx \omega_{ba}$ contribuindo para a absorção. Supondo que $A(\omega)$ possa ser considerada constante sobre essa faixa de excitação, e que a densidade seja uma função que varie lentamente sobre essa condição, podemos supor $\rho(\omega) \approx \rho(\omega_{ba})$. A eq.(02.23) toma a forma

$$|c_b(t)|^2 = 4 \left| \frac{A_{ba}}{\hbar} \right|^2 \rho(\omega_{ba}) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2 \left(\frac{(\omega_{ba} - \omega)t}{2} \right)}{(\omega_{ba} - \omega)^2} d\omega \quad (02.24)$$

O que resulta em

$$|c_b(t)|^2 = \frac{2\pi}{\hbar^2} |A_{ba}|^2 \rho(\omega = \omega_{ba}) \quad (02.25)$$

onde utilizamos o resultado

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2\left(\frac{x}{2}t\right)}{x^2} dx = \frac{\pi t}{2} \quad (02.26)$$

Para o processo de emissão, pode ser realizado o processo análogo considerando agora que o estado final b seja o estado de menor energia. Podemos calcular a probabilidade de transição novamente utilizando a eq.(20), onde agora o segundo termo da equação passa a ser efetivo.

Os processos de emissão e absorção entre os estados a e b , envolvem probabilidades de transição que dependem apenas da diferença de energia entre esses estados, tornando as taxas de probabilidade de absorção ($a \rightarrow b$) igual à probabilidade de emissão ($b \rightarrow a$). Logo, podemos expressar as taxas de transição entre os estados $|a\rangle$ e $|b\rangle$ simplesmente como

$$W_{ab} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |A_{ab}|^2 \rho(\omega) \quad (02.27)$$

com $\hbar\omega = \pm(E_b - E_a)$, onde o sinal positivo implica na transição correspondente à absorção e o sinal negativo a transição correspondente à emissão.

A seguir vamos analisar separadamente os processos de absorção e emissão em moléculas conjugadas.

02.2.2.1. Processos de Absorção

O processo de absorção ocorre a partir de uma transição eletrônica do estado fundamental da molécula, definido com uma energia eletrônica do estado fundamental E_a e numero quântico vibracional $n = 0$ (ver Figura 02.5), para um estado eletrônico excitado E_b com diferentes números quânticos vibracionais como consequência da formação de estruturas de bandas. A estrutura de banda pode ser explicada, como representado na Figura 02.7, a transições eletrônicas serem acompanhadas por mudanças no número quântico vibracional, o que significa que as transições são do tipo $E_a(n) \rightarrow E_b(m)$. A intensidade de cada transição eletrônica-vibracional é determinada pelos elementos da matriz de transição

$$M_{ab} = \langle a | e \mathbf{r} \cdot \mathbf{E} | b \rangle \quad (02.28)$$

onde, $\mathbf{r}$ é o vetor posição para o elétron e $\mathbf{E}$ é o vetor campo elétrico da radiação.

Figura 02.7: Representação do Princípio de Franck-Condon. A absorção a partir do nível vibracional fundamental é mais intensa para uma transição específica de um nível vibracional do estado excitado cujo o máximo da função de onda esteja sobre o máximo do estado fundamental no diagrama de potencial. Transições para outros estados vibracionais também são possíveis, porém com probabilidades menores⁽⁴⁸⁾.

Em primeira aproximação podemos assumir que a parte eletrônica desses elementos da matriz são independentes da parte vibracional. Para a parte vibrônica dos elementos da matriz de transição conectando os estados vibracionais com números quânticos n e m não há regras de seleção, obedecendo apenas ao *Princípio de Franck-Condon*. Este princípio faz afirmações acerca da probabilidade das transições vibrônicas individuais e consequentemente sobre a intensidade das linhas do espectro.

O Princípio de Franck-Condon considera que os movimentos eletrônicos são muito mais rápidos do que os movimentos nucleares: durante uma transição eletrônica, a posição e velocidade das coordenadas nucleares não sofrerão mudanças perceptíveis. Em um diagrama de coordenadas, portanto, as transições devem ocorrer em sua maioria ao longo da direção vertical (ver Figura 02.8), ou seja, ele mantém a distância R entre os núcleos constantes, e sua maior probabilidade ocorre entre as partes das funções vibracionais nas quais as amplitudes e, portanto a probabilidade de ocupação do núcleo naquela posição sejam as maiores. Pelo formalismo da mecânica quântica, pode ser demonstrado que a probabilidade de transição é determinada pela integral de Franck-Condon^(48,49)

$$\int \chi_n(R) \chi_m(R) dV_{nucl} \quad (02.29)$$

ou seja, a integral de sobreposição da função vibracional nuclear χ_n associada com o estado fundamental E_a e a função χ_m pertencente ao estado eletrônico excitado

E_b , sobre a distancia R entre os núcleos, integrada sobre todo o volume da molécula (coordenadas nucleares).

Figura 02.8: Se a distância entre os núcleos na molécula permanece a mesma (a esquerda), ou aumenta de alguma forma (no centro), ou aumenta bruscamente (a direita) durante a excitação eletrônica, diferentes padrões de intensidade são encontrados para as várias bandas vibrônicas associadas com a transição eletrônica⁽⁴⁸⁾.

No caso especial em que a distância entre os núcleos não se altera durante a excitação eletrônicas, podemos considerar que $R'_b = R_a$, ou seja, o mínimo das curvas de potenciais são coincidentes. A transição vertical de $n = 0$ para $m = 0$ é a de maior intensidade, supondo que a molécula esteja inicialmente no estado eletrônico fundamental, como esquematizado na Figura 02.9. Entretanto, se a distância de equilíbrio for maior no estado excitado ($R'_b > R_a$) a excitação tende a enfraquecer a ligação. Se somente $n = 0$, para a energia mínima do nível vibracional, esteja termicamente ocupado no estado fundamental, observa-se transições desse nível para vários níveis m do estado eletrônico excitado, dependendo dos valores da integral de sobreposição de Franck-Condon.

A partir do Princípio de Franck-Condon vemos que em um sistema formado por bandas possui diferentes intensidades de linhas que compõem o espectro, dependentes de como a distância entre os núcleos mudam devido a excitação eletrônica, ou seja, em um sistema de bandas podemos determinar a distância de separação entre os núcleos a partir da distribuição da intensidade de linhas que compõem o espectro.

02.2.2.2. Processos de Emissão

O Princípio de Franck-Condon é aplicado também para os processos emissivos, porém a transição (relaxação) ocorre do nível excitado para o nível fundamental, $E_b(m) \rightarrow E_a(n)$. A taxa de decaimento (a velocidade de decaimento) do processo de relaxação e sua termalização dependerão da probabilidade de interações com seu meio. Para uma molécula na fase condensada, o processo de termalização, onde estabelecemos um valor de equilíbrio da energia vibracional correspondendo a kT (T = temperatura absoluta), ocorre na escala de picossegundos (10^{-12} s). Assim, antes que a emissão ocorra, processos de relaxação vibracional (estados com níveis vibracionais mais altos devido ao processo de absorção) ocorrem liberando energia para o meio e decaindo para o estado de mais baixa energia vibracional.

Espera-se, portanto que os espectros de absorção e emissão tenham formas de linha parecidas, sendo o espectro emissivo deslocado para mais baixas energias devido aos processos não radiativos (relaxação vibracional) como mostrado na Figura 02.9.

Figura 02.9: Absorção e fluorescência na molécula. No espectro de absorção, a estrutura vibracional do estado eletrônico excitado pode ser observado, enquanto que na fluorescência pode ser observado a estrutura vibracional do estado fundamental. O espectro de fluorescência é deslocado para energias mais baixas com relação ao espectro de absorção⁽⁴⁸⁾.

02.2.2.3. Intensidade e Forma de Linha Espectral

Vimos nos capítulos acima que a probabilidade de transição eletrônica entre os estados excitado e fundamental é proporcional ao quadrado do elemento da matriz de transição e, especificamente, para os processos de absorção e emissão

em moléculas, a transição será governada pela integral de Franck-Condon que nos fornece a integral de sobreposição das funções de onda vibracional dos estados correspondentes. Podemos expressar a integral sob a seguinte forma^(50,51)

$$\langle \chi_b(m) | \chi_a(n) \rangle = \sqrt{n! m!} \left(-\frac{AL_n}{\sqrt{2}} \right)^{m-n} \left(-\frac{A^2}{2} \right) \exp \left(-\frac{A^2}{2} \right) \quad (02.30)$$

onde L_n^{m-n} são os polinômios associados de Laguerre do qual $L_0^m(x) = 1$, a constante A foi definida pela eq.(02.14) e os índices n e m estão relacionados aos níveis vibracionais dos estados fundamental e excitado, respectivamente.

Para $T = 0$ K somente o estado vibracional $n = 0$ é ocupado. Desta forma, a integral de Franck-Condon, assume a forma

$$F_m(0) = |\langle \chi_b(m) | \chi_a(n) \rangle|^2 = \frac{\exp \left(-\frac{A^2}{2} \right) \left(\frac{A^2}{2} \right)^m}{m!} \quad (02.31)$$

onde podemos escrever a equação acima em termos dos parâmetros de Huang-Rhys determinados anteriormente pela eq.(14). Podemos representar o fator de Franck-Condon como

$$F_m(0) = \frac{S^m \exp(-S)}{m!} \quad (02.32)$$

A eq.(02.32) nos fornece a amplitude das linhas de fônon nos processos de absorção para $T = 0$ K para o m -ésimo modo vibracional. Podemos escrever a função que descreve a intensidade da banda de absorção entre os estados a e b para $T = 0$ K como:

$$I_{ab}(E) = I_0 \sum_m \frac{S^m \exp(-S)}{m!} \delta(E_b^m - E_a^0 - E) \quad (02.33)$$

onde $E_b^m = E_b^0 + m\hbar\omega$. Assim:

$$I_{ab}(E) = I_0 \sum_m \frac{S^m \exp(-S)}{m!} \delta(E_0 + m\hbar\omega - E) \quad (02.34)$$

sendo $E_0 = E_b^0 - E_a^0$ correspondendo a energia de transição de zero fônon e $m\hbar\omega$ irá corresponder as energias dos respectivos fônons ativos das moléculas conjugadas. Como a probabilidade de ocupação térmica é aproximadamente zero a temperatura ambiente, podemos utilizar a Eq. (02.33) para a temperatura.

Após a absorção para o nível eletrônico excitado mais energético b , o sistema se encontra em algum estado vibracional $m \neq 0$. Para baixas temperaturas ele decai não radiativamente por processos multifônons até seu nível excitado de mais baixa energia correspondendo a $m = 0$. Um subsequente decaimento radiativo (emissão

de fóton) faz o sistema retornar para o estado fundamental com energia vibracional n . A probabilidade dessa transição ocorrer é calculada através da integral de Franck-Condon, para $T = 0$ K

$$|\langle \chi_a(n) | \chi_b(m) \rangle|^2 = \frac{\exp\left(-\frac{A^2}{2}\right) \left(\frac{A^2}{2}\right)^n}{n!} \quad (02.35)$$

e a intensidade da linha de emissão pode ser calculada

$$I_{ba}(E) = I_0 \sum_m \frac{S^m \exp(-S)}{m!} \delta(E_0 + m\hbar\omega - E) \quad (02.36)$$

Para $S = 0$ significa não haver deslocamento relativo entre as parábolas que compõem a energia do oscilador no estado fundamental e excitado. Nesse caso, como discutido anteriormente, a distância entre os núcleos não se altera devido à excitação eletrônica. A linha de zero fônon ($0 \rightarrow 0$), correspondendo à transição puramente eletrônica (sem relaxação vibracional), possui intensidade $I_0 \exp(-S)$ e toda a intensidade espectral está contida nessa linha. À medida que S aumenta, aumentamos a distância relativa entre os núcleos moleculares e a intensidade da linha de zero fônon diminui concomitante ao aparecimento de bandas vibrônicas observadas em energias acima (absorção) e abaixo (emissão) da linha de zero fônon⁽⁵²⁻⁵⁴⁾.

Para apenas um modo acoplado, a forma de linha do espectro de emissão para diferentes valores de S é representado na Figura 02.10⁽⁵⁵⁾. As transições relativas devido à progressão vibrônica envolve a criação de m fônons no estado excitado que será responsável pela forma do espectro de emissão.

Figura 02.10: Forma de linha que compõem o espectro de emissão para o acoplamento com um fônon para $S = 0$ e $S = 1$,0⁽⁵⁵⁾.

Para os polímeros conjugados, existem vários modos vibracionais distintos que participam dos processos de absorção e emissão. Logo, devemos levar em conta todos esses modos ativos de contribuição. Assumimos, levando em conta o processo de emissão, a contribuição de "i" diferentes osciladores desacoplados com

energia

$$E_a^n = \sum_i n_i \hbar \omega_i \quad (02.37)$$

O modelo utilizado no trabalho será composto de uma superposição de progressões vibrônicas de duas espécies diferentes responsáveis pelo espectro de emissão fotoluminescente, nominalmente as trataremos como espécie isolada e espécie agregada. Nesse trabalho, atribuímos a emissão principal do espectro (pico 0-0) aos éxcitons moleculares que estão nos segmentos das cadeias conjugadas isoladas, primeiramente pelo espectro se parecer com as progressões de Franck-Condon (ver Figura 02.10) que podem ser representada pelos fatores de Huang-Rhys e segundo pelo espectro a baixas temperaturas de nosso material (PFO) apresentar pico de emissão semelhante⁽¹³⁾.

Friend⁽⁵⁶⁾ utilizou um modelo ajustando os espectros de emissão como a soma das contribuições da espécie isolada mais agregada e demonstrou que esse modelo explica corretamente o espectro de emissão de PPV-SiO₂ aferindo a existência de uma nova espécie que contribui para a emissão em baixas energias quando a porcentagem de SiO₂ aumentava nos filmes de PPV. A intensidade de emissão será dada pela soma das intensidades devido a cada espécie:

$$I_{TOTAL} = \sum_f I_f^{Isolado} + \sum_g I_g^{Agregado} \quad (02.38)$$

onde o índice f vale para a(s) energia(s) do(s) modo(s) ativo(s) de fônons da espécie isolada e g a(s) energia(s) do(s) modo(s) ativo(s) de fônons da espécie agregada e a intensidade será dada por

$$I \propto \sum_{i=0}^3 \frac{S^i \exp(-S)}{i!} \exp\left(\frac{(\epsilon_0 - i \cdot \omega_v - \epsilon)^2}{\Delta\epsilon}\right) \quad (02.39)$$

sendo ω_v os fônons ativos das espécies isolada e agregado e podem ser determinados a partir de medidas de absorção no infravermelho ou espectro Ramam; vale ressaltar que devido a desordem responsável pelo alargamento dos picos de emissão, a função delta presente na Eq.(02.36) é substituída por uma função gaussiana pois esta apresentou melhor ajuste das curvas experimentais dos espectros de fotoluminescência.

O aparecimento de espécies secundárias devido às interações intermoleculares (entre as moléculas vizinhas) influenciam os processos fotofísicos moleculares provocando uma diminuição na eficiência quântica da fotoluminescência^(57,58). A formação desses estados agregados pode ser dita ocorrer como consequência da aproximação das cadeias dos segmentos moleculares. Assim, interação entre as cadeias favorece a criação de estados excitônicos formados pelo acoplamento dipolo-dipolo de dois ou mais estados moleculares excitônicos de diferentes segmentos da cadeia^(59,60), como pode ser representado esquematicamente na Figura 02.11. Para que esse acoplamento dipolo-dipolo seja

efetivo, os estados eletrônicos desses segmentos interagentes devem estar sob condição ressonante e as cadeias estejam muito próximas uma das outras com seus eixos proximamente paralelos.

Figura 02.11: Representação esquemática das interações entre cadeias produzindo um nível energético mais baixo.

Embora possamos atribuir a emissão em mais baixa energia no espectro de fotoluminescência aos estados agregados formando uma banda de menor energia, podemos ainda ter a formação de um excímero sendo formado pela interação da troca de um elétron entre o segmento da cadeia no estado excitado e um segmento vizinho no estado fundamental de energia^(57,61). Para isso ocorrer os dois segmentos devem estar cofaciais um ao outro e necessitam de uma distância mínima de 3,5 Å⁽⁶²⁾. De forma geral a emissão de agregados exciméricos possuem estruturas não muito bem definidas e um largo espectro de emissão⁽⁶¹⁾ e são opticamente excitados em um determinado espectro de energia.

Tradicionalmente dois tipos de estados agregados são reconhecidos. Em

geral as interações dipolo-dipolo criam estados degenerados nos estados moleculares com intensidade de acoplamento dependente da orientação relativa dos momentos de dipolo de transição⁽⁶³⁾. Para os dipolos dispostos paralelamente (empilhados), agregados do tipo *H* são formados e para momentos de dipolos orientados sob um ângulo menor do que $54,7^\circ$ agregados do tipo *J* são formados. De modo geral, estados agregados do tipo *H* produzem um *redshift* no espectro de emissão conduzindo a uma eficiência quântica da PL menor, enquanto que estados agregados do tipo *J* produzem um *blueshift* no espectro de emissão ocasionando uma maior eficiência quântica da PL.

3 Estados de Polarização da Luz e Anisotropia de Emissão

O capítulo a seguir trata sobre os estados de polarização da luz correspondendo aos estados degenerados da elipse de polarização. A caracterização dos estados de emissão é um dos focos desse trabalho e, assim sendo, descrevemos brevemente os conceitos da elipse de polarização, relacionando suas formas degeneradas aos parâmetros de Stokes. Será ainda abordado os conceitos de anisotropia de fluorescência, um método direto para caracterizarmos a anisotropia de filmes finos.

03.1. Elipse de Polarização

A partir da teoria ondulatória da luz, podemos representar a propagação da luz em um meio isotrópico através da oscilação dos campos elétrico e magnético que compõem a onda eletromagnética ao longo do sistema de coordenadas cartesiana dada pela equação:

$$\nabla^2 u_i(\vec{r}, t) = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 u_i(\vec{r}, t)}{\partial t^2} \quad i = x, y, z \quad (03.1)$$

onde v é a velocidade de propagação da oscilação e $\vec{r} = \vec{r}(x, y, z)$. No sistema cartesiano, temos as oscilações ao longo do eixo x ($u_x(\vec{r}, t)$) perpendiculares as oscilações ao longo do eixo y ($u_y(\vec{r}, t)$) (componentes transversais) e adotamos a direção de propagação da onda ao longo do eixo z . Assim, podemos representar a propagação da luz no espaço livre:

$$\begin{aligned} u_x(z, t) &= u_{0x} \cos(\omega t - kz + \delta_x) \\ u_y(z, t) &= u_{0y} \cos(\omega t - kz + \delta_y) \end{aligned} \quad (03.2)$$

onde u_{0x} e u_{0y} são as amplitudes máxima e δ_x e δ_y são as fases arbitrárias de cada

componente e a Eq.(03.2) representa as componentes de polarização do campo ótico.

Considerando apenas o campo elétrico, ao longo das direções x e y, podemos representar a luz se propagando ao longo do eixo z sob a forma

$$\begin{aligned} E_x(z, t) &= E_{0x} \cos(\tau + \delta_x) \\ E_y(z, t) &= E_{0y} \cos(\tau + \delta_y) \end{aligned} \quad (03.3)$$

onde $\tau = \omega t - kz$ nos dá a direção e sentido de propagação da onda. Os subscritos x e y referem-se as componentes nas respectivas direções, E_{0x} e E_{0y} são as amplitudes máximas e δ_x e δ_y são as respectivas fases. Quando o campo se propaga E_{0x} e E_{0y} determinam um vetor resultante que descreve um conjunto de pontos no espaço que gera uma curva no espaço. Essa curva, como será deduzida doravante será a elipse de polarização, caracterizando o estado natural da luz. De modo a deduzir a elipse de polarização, podemos reescrever a Eq.(03.3) sob a forma:

$$\frac{E_x}{E_{0x}} = \cos\tau \cos\delta_x - \sin\tau \sin\delta_x \quad (03.4a)$$

$$\frac{E_y}{E_{0y}} = \cos\tau \cos\delta_y - \sin\tau \sin\delta_y \quad (03.4b)$$

e consequentemente

$$\frac{E_x}{E_{0x}} \sin\delta_y - \frac{E_y}{E_{0y}} \sin\delta_x = \cos\tau \sin(\delta_y - \delta_x) \quad (03.5a)$$

$$\frac{E_x}{E_{0x}} \cos\delta_y - \frac{E_y}{E_{0y}} \cos\delta_x = \sin\tau \sin(\delta_y - \delta_x) \quad (03.5b)$$

Dividindo a Eq. (03.5a) pela Eq.(03.5b) temos

$$\frac{E_x^2}{E_{0x}^2} + \frac{E_y^2}{E_{0y}^2} - 2 \frac{E_x}{E_{0x}} \frac{E_y}{E_{0y}} \cos\delta = \sin^2\delta \quad (03.6)$$

onde

$$\delta = \delta_y - \delta_x \quad (03.7)$$

A Eq.(03.6) é reconhecida como a equação de uma elipse e mostra que para qualquer tempo t, os pontos descritos pelos campos ao longo das direções x e y quando se propagam formam uma elipse. A esse comportamento damos o nome de polarização ótica e a Eq.(03.6) é dita ser a elipse de polarização.

03.1.1 Formas Degeneradas da Elipse de Polarização.

A elipse de polarização (Eq.(03.6)) se degenera em algumas formas especiais para diferentes valores de E_{0x} , E_{0y} e δ . Vamos considerar alguns desses casos:

1. $E_{0y} = 0$. Nesse caso $E_y(z, t)$ também é zero e temos então:

$$E_x(z, t) = E_{0x} \cos(\tau + \delta_x) \quad (03.8a)$$

$$E_y(z, t) = 0 \quad (03.8b)$$

Nesse caso, dizemos que a luz é linear horizontalmente polarizada, pois há oscilação do campo somente ao longo do eixo x . Dizemos então que a luz é linearmente polarizada na direção x . Similarmente, se $E_{0x} = 0$ e $E_y(z, t) \neq 0$, então teremos uma oscilação linear ao longo do eixo y , e dizemos que a luz é linear verticalmente polarizada.

2. $\delta = 0$ ou $\delta = \pi$. A Eq.(03.6) se reduz a

$$\frac{E_x^2}{E_{0x}^2} + \frac{E_y^2}{E_{0y}^2} - 2 \frac{E_x}{E_{0x}} \frac{E_y}{E_{0y}} \cos \delta = 0 \quad (03.9)$$

e podemos reescreve-la sob a forma

$$\left(\frac{E_x}{E_{0x}} - \frac{E_y}{E_{0y}} \right)^2 = 0 \quad (03.10)$$

consequentemente

$$E_y = \pm \left(\frac{E_{0y}}{E_{0x}} \right) E_x \quad (03.11)$$

A Eq.(03.11) é a equação da reta com inclinação de $\pm \left(\frac{E_{0y}}{E_{0x}} \right)$ e intercepto zero. Portanto, dizemos que temos luz linearmente polarizada com inclinação de $\pm \left(\frac{E_{0y}}{E_{0x}} \right)$. O valor de $\delta = 0$ leva a uma inclinação negativa e, $\delta = \pi$ a uma inclinação positiva. Se as amplitudes forem iguais ($E_{0y} = E_{0x}$), teremos $E_y = \pm E_x$ e dizemos que o valor positivo representa luz linearmente polarizada $+45^\circ$ e o valor negativo representa luz linearmente polarizada -45° .

3. $\delta = \frac{\pi}{2}$ ou $\delta = \frac{3\pi}{2}$. A elipse de polarização se reduz a

$$\frac{E_x^2}{E_{0x}^2} + \frac{E_y^2}{E_{0y}^2} = 1 \quad (03.12)$$

Esta é a equação padrão da elipse. Note que para $\delta = \frac{\pi}{2}$ ou $\delta = \frac{3\pi}{2}$ produzem a mesma elipse de polarização.

4. $E_{0x} = E_{0y} = E_0$ e $\delta = \frac{\pi}{2}$ ou $\delta = \frac{3\pi}{2}$. A elipse de polarização agora se reduz a

$$\frac{E_x^2}{E_0^2} + \frac{E_y^2}{E_0^2} = 1 \quad (03.13)$$

descrevendo a equação de um círculo. Assim, para esta condição dizemos que a luz é circularmente polarizada a direita ou esquerda ($\delta = \frac{\pi}{2}$ ou $\delta = \frac{3\pi}{2}$, respectivamente).

03.2. Parâmetros de Polarização de Stokes

A análise da elipse de polarização nos parágrafos acima, mostrou que para casos especiais ela leva a formas que podem ser interpretadas como luz linearmente e circularmente polarizada. Esta descrição da luz em termos da elipse de polarização mostra-se útil pois permite-nos descrever por meio de uma única equação diferentes estados de polarização. Entretanto esta representação é inadequada por algumas razões: i) quando o feixe de luz se propaga no espaço, o vetor resultante dos campos traça em um plano transversal a direção de propagação formando uma elipse ou alguma forma especial de uma elipse em um intervalo de tempo da ordem de 10^{-15} s. Esse intervalo de tempo é claramente muito curto para que nos permitam acompanhar esse traçado do vetor resultado dos campos. Portanto, este fato, nos impossibilita de observarmos qualquer elipse de polarização; ii) a elipse de polarização é válida para descrever os estados de polarização da luz apenas para luz completamente polarizada, não podendo ser utilizada na descrição de luz parcialmente polarizada ou não polarizada. Isso é uma limitação muito forte, uma vez que na natureza encontramos predominantemente luz não polarizada ou parcialmente polarizada. Assim, devemos considerar uma descrição alternativa que seja capaz de descrever completamente todos os estados de polarização da luz.

Em vista do exposto acima, uma maneira alternativa para representarmos os estados de polarização da luz é através dos parâmetros de Stokes. Nessa teoria, temos agora a medição de quatro observáveis que descrevem os estados da luz: polarização total (S_0), luz linear horizontal ou verticalmente polarizada (S_1), luz linearmente polarizada $\pm 45^\circ$ (S_2) e luz circularmente polarizada à direita ou esquerda (S_3). Vamos brevemente deduzir esses parâmetros para em seguida aplicá-los as medidas de elipsometria que forneceram os estados de polarização da luz emitida pelos filmes finos do trabalho em questão.

03.2.1. Parâmetros de Stokes

Podemos representar um par de ondas planas ortogonais umas as outras em cada ponto do espaço, convenientemente tomadas em $z = 0$ e não necessariamente monocromáticas pelas equações

$$E_x(t) = E_{0x}(t)\cos(\omega t + \delta_x(t)) \quad (03.14a)$$

$$E_y(t) = E_{0y}(t)\cos(\omega t + \delta_y(t)) \quad (03.14b)$$

onde $E_{0x}(t)$ e $E_{0y}(t)$ são as amplitude instantâneas, ω é a frequência angular instantânea, e $\delta_x(t)$ e $\delta_y(t)$ são os fatores de fase instantâneos. Para todos os tempos as amplitudes e os fatores de fase flutuam vagarosamente quando comparados com as rápidas vibrações dos cossenóides. Podemos remover o termo ωt entre as Eq. (03.14a) e (03.14b) tomando o mesmo procedimento realizado para deduzirmos elipse de polarização. De forma análoga, para um dado instante de tempo

$$\frac{E_x^2(t)}{E_{0x}^2(t)} + \frac{E_y^2(t)}{E_{0y}^2(t)} - 2 \frac{E_x(t)}{E_{0x}(t)} \frac{E_y(t)}{E_{0y}(t)} \cos\delta(t) = \sin^2\delta(t) \quad (03.15a)$$

$$\delta(t) = \delta_y(t) - \delta_x(t) \quad (03.15b)$$

Para uma radiação monocromática, as amplitudes e as fases são constantes para todo intervalo de tempo, reduzindo a Eq.(03.15a)

$$\frac{E_x^2(t)}{E_{0x}^2} + \frac{E_y^2(t)}{E_{0y}^2} - 2 \frac{E_x(t)}{E_{0x}} \frac{E_y(t)}{E_{0y}} \cos\delta = \sin^2\delta \quad (03.16)$$

Para que possamos representar a Eq(03.16) em termos de observáveis mensuráveis do campo ótico, devemos tomar uma média sobre o tempo de observação. Considerando um período muito grande de tempo com relação ao tempo de uma única oscilação dos campos, podemos tomar esse tempo como infinito. Entretanto, em vista da periodicidade de $E_x(t)$ e $E_y(t)$, precisamos tomar a média sobre um único período de oscilação. Assim

$$\frac{\langle E_x^2(t) \rangle}{E_{0x}^2} + \frac{\langle E_y^2(t) \rangle}{E_{0y}^2} - 2 \frac{\langle E_x(t)E_y(t) \rangle}{E_{0x}E_{0y}} \cos\delta = \sin^2\delta \quad (03.17)$$

onde

$$\langle E_i(t)E_j(t) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T E_i(t)E_j(t)dt \quad i, j = x, y \quad (03.18)$$

Multiplicando a Eq.(03.17) por $4E_{0x}^2E_{0y}^2$ temos

$$4E_{0y}^2\langle E_x^2(t) \rangle + 4E_{0x}^2\langle E_y^2(t) \rangle - 8E_{0x}E_{0y}\langle E_x(t)E_y(t) \rangle \cos\delta = (2E_{0x}E_{0y}\sin\delta)^2 \quad (03.19)$$

A partir das Eq. (03.14a) e (03.14b), podemos encontrar os valores médios da Eq.(03.19) através da Eq.(03.18)

$$\langle E_x^2(t) \rangle = \frac{1}{2}E_{0x}^2 \quad (03.20a)$$

$$\langle E_y^2(t) \rangle = \frac{1}{2}E_{0y}^2 \quad (03.20b)$$

$$\langle E_x(t)E_y(t) \rangle = \frac{1}{2}E_{0x}E_{0y}\cos\delta \quad (03.20c)$$

Substituindo as Eq. (03.20a), Eq. (03.20b) e Eq. (03.20c) na Eq. (03.19) temos

$$2E_{0x}^2E_{0y}^2 + 2E_{0x}^2E_{0y}^2 - (2E_{0x}E_{0y}\cos\delta)^2 = (2E_{0x}E_{0y}\sin\delta)^2 \quad (03.21)$$

Como queremos expressar o resultado final em termos da intensidade do vetor campo (o observável mensurável), a equação acima (Eq.(03.21)) sugere que possamos adicionar e subtrair $E_{0x}^4 + E_{0y}^4$ ao seu lado esquerdo, completando os quadrados. Fazendo isso e reagrupando os termos, temos a seguinte equação:

$$(E_{0x}^2 + E_{0y}^2)^2 - (E_{0x}^2 - E_{0y}^2)^2 - (2E_{0x}E_{0y}\cos\delta)^2 = (2E_{0x}E_{0y}\sin\delta)^2 \quad (03.22)$$

onde podemos representar cada quantidade dentro dos parênteses como

$$S_0 = E_{0x}^2 + E_{0y}^2 \quad (03.23a)$$

$$S_1 = E_{0x}^2 - E_{0y}^2 \quad (03.23b)$$

$$S_2 = 2E_{0x}E_{0y}\cos\delta \quad (03.23c)$$

$$S_3 = 2E_{0x}E_{0y}\sin\delta \quad (03.23d)$$

e podemos expressar a Eq. (03.22) sob a forma

$$S_0^2 = S_1^2 + S_2^2 + S_3^2 \quad (03.24)$$

As quatro equações dadas pela Eq. (03.23) são os parâmetros de polarização de Stokes. Podemos então observar que os parâmetros de Stokes são quantidades reais e são simplesmente os observáveis (intensidade) da elipse de polarização. O primeiro parâmetro de Stokes, S_0 , é a intensidade total da luz. O parâmetro S_1 descreve a quantidade de polarização linear horizontal ou vertical, o parâmetro S_2 a quantidade de polarização linear $+45^\circ$ ou -45° , e o parâmetro S_3 a quantidade de polarização circular a direita ou esquerda contida no feixe de luz.

Se obtivermos luz parcialmente polarizada, as relações dadas pelas Eq.(03.23) continuarão a serem válidas, porém para um curto intervalo de tempo, desde que as amplitudes e as fases flutuam vagarosamente. Usando a inequação de Schwarz, pode-se mostrar que para qualquer estado de polarização da luz os parâmetros de Stokes sempre satisfazem a relação

$$S_0^2 \geq S_1^2 + S_2^2 + S_3^2 \quad (03.25)$$

onde o sinal de igualdade aplica-se quando temos luz completamente polarizada e a desigualdade quando temos luz parcialmente polarizada ou não polarizada.

Podemos ainda através dos parâmetros de Stokes calcular o grau de polarização total P para qualquer estado de polarização. Por definição

$$P = \frac{I_{Pol}}{I_{Tot}} = \frac{\sqrt{S_1^2 + S_2^2 + S_3^2}}{S_0} \quad 0 \leq P \leq 1 \quad (03.26)$$

onde I_{Pol} é a soma das intensidades de cada componente polarizado e I_{Tot} é a intensidade total da luz. Para $P = 1$ teremos luz completamente polarizada, $P = 0$ corresponde a luz não polarizada e para $0 \leq P \leq 1$ luz parcialmente polarizada.

Podemos representar os casos degenerados da elipse de polarização (luz horizontal e verticalmente polarizada, luz polarizada $\pm 45^\circ$ e luz circularmente polarizada a esquerda ou direita) através dos parâmetros de Stokes sob a seguinte forma:

1. Luz linearmente polarizada

Para o caso de luz linear horizontalmente polarizada temos $E_{0y} = 0$, e os parâmetros de Stokes serão dados por:

$$S_0 = E_{0x}^2 \quad (03.27a)$$

$$S_1 = E_{0x}^2 \quad (03.27b)$$

$$S_2 = 0 \quad (03.27c)$$

$$S_3 = 0 \quad (03.27d)$$

e para a luz linear verticalmente polarizada teremos $E_{0x} = 0$ e

$$S_0 = E_{0y}^2 \quad (03.28a)$$

$$S_1 = -E_{0y}^2 \quad (03.28b)$$

$$S_2 = 0 \quad (03.28c)$$

$$S_3 = 0 \quad (03.28d)$$

2. Luz polarizada $\pm 45^\circ$

As condições para ter luz polarizada $+45^\circ$ são $E_{0y} = E_{0x} = E_0$ e $\delta = 0^\circ$. Usando essas condições e a definição dos parâmetros de Stokes (Eq.(03.23))

$$S_0 = 2E_0^2 \quad (03.29a)$$

$$S_1 = 0 \quad (03.29b)$$

$$S_2 = 2E_0^2 \quad (03.29c)$$

$$S_3 = 0 \quad (03.29d)$$

e para luz polarizada -45° devemos satisfazer as mesmas condições de amplitude, mas a diferença de fase deve ser agora $\delta = 180^\circ$. Logo

$$S_0 = 2E_0^2 \quad (03.30a)$$

$$S_1 = 0 \quad (03.30b)$$

$$S_2 = -2E_0^2 \quad (03.30c)$$

$$S_3 = 0 \quad (03.30d)$$

3. Luz circularmente polarizada

As condições para obtermos luz circularmente polarizada a direita são $E_{0y} = E_{0x} = E_0$ e $\delta = 90^\circ$. Usando essas condições e a definição dos parâmetros de Stokes (Eq.(23))

$$S_0 = 2E_0^2 \quad (03.31a)$$

$$S_1 = 0 \quad (03.31b)$$

$$S_2 = 0 \quad (03.31c)$$

$$S_3 = 2E_0^2 \quad (03.31d)$$

e para luz circularmente polarizada a esquerda devemos satisfazer as mesmas condições de amplitude, mas a diferença de fase deve ser agora $\delta = 270^\circ$. Logo

$$S_0 = 2E_0^2$$

$$(03.32a)$$

$$S_1 = 0$$

$$(03.32b)$$

$$S_2 = 0$$

$$(03.32c)$$

$$S_3 = -2E_0^2$$

$$(03.32d)$$

Assim, podemos representar os estados de polarização da luz através de um observável (intensidade) para luz completamente e parcialmente polarizada. Repare que se tivermos luz linearmente polarizada, porém com um estado de polarização não muito bem definido, ou seja, que a luz esteja parcialmente na direção horizontal e parcialmente na direção vertical, podemos determinar a predominância do estado de polarização da luz através do sinal de S_1 . Assim de $S_1 > 0$ devemos ter luz predominantemente horizontalmente polarizada ($E_{0x}^2 > E_{0y}^2$) e para $S_1 < 0$ devemos ter luz predominantemente verticalmente polarizada ($E_{0x}^2 < E_{0y}^2$). O mesmo raciocínio é feito para as componentes S_2 e S_3 .

Os parâmetros de Stokes de polarização são de extrema utilidade, pois como visto acima, são diretamente acessíveis à serem medidos uma vez que toda sua formulação é baseada na intensidade da luz que contém o estado de polarização. Podemos obter os parâmetros de Stokes utilizando o método da análise de Fourier⁽³⁵⁾ com um quarto de onda giratório e um polarizador linear P, como esquematicamente representado pela Figura 03.1

Figura 03.1: Representação do feixe incidente sobre uma placa quarto de onda seguido pela passagem sobre um polarizador. Método utilizado na determinação dos parâmetros de Stokes via medidas de elipsometria.

Especificamente, o campo incidente é descrito em termos de seus componentes (E_x e E_y), e o campo emergente (E'_x e E'_y) após passar pelos componentes de polarização (quarto de onda e polarizador P) é utilizado para determinar a intensidade do feixe emergente. A intensidade do feixe emergente pode ser expressa por

$$I(\theta) = \frac{1}{2} [A + B\sin(2\theta) + C\cos(4\theta) + D\sin(4\theta)] \quad (03.33)$$

onde

$$A = S_0 + \frac{S_1}{2} \quad (03.34a)$$

$$B = S_3 \quad (03.34b)$$

$$C = \frac{S_1}{2} \quad (03.34c)$$

$$D = \frac{S_2}{2} \quad (03.34d)$$

A Eq.(03.33) descreve uma série truncada de Fourier, com um termo constante (A), um termo de dupla frequência (B) e dois termos de quádrupla frequência (C e D). Como a Eq.(03.33) é uma série de Fourier, ela admite uma única solução para os parâmetros A, B, C e D viabilizando a obtenção dos parâmetros de Stokes de uma maneira rápida e fácil.

03.3. Anisotropia de Fluorescência

Medidas de anisotropia de fluorescência podem ser utilizadas na determinação da distribuição espacial dos momentos de dipolo presentes na amostra, uma vez que a origem da anisotropia corresponde à existência de momentos de transição da absorção para a emissão que estejam ao longo de direções específicas do cromóforo. Assim, quando a amostra é excitada com luz polarizada (linear horizontal ou verticalmente polarizada) os momentos de dipolo ao longo da direção de polarização do vetor campo elétrico de excitação são promovidos para um estado excitado (absorção) com a subsequente emissão polarizada (fluorescência) ao longo dessa direção de excitação.

Figura 03.2: Representação esquemática de medidas de anisotropia⁽⁷³⁾.

Na Figura 03.2 está representado o aparato experimental para a medição da anisotropia de fluorescência. Na Figura 03.2 temos o vetor campo elétrico da luz de excitação paralelo ao longo do eixo vertical z . A intensidade da emissão é medida através de um polarizador P . Quando orientamos o polarizador P paralelo à direção de excitação, se determina $I_{||}$ como a intensidade de luz emitida pela amostra e coletada pelo detector. De forma análoga, quando o polarizador está na direção perpendicular à direção de excitação, determinamos de $I_{\perp}$ como a intensidade de luz emitida perpendicular. Podemos calcular o valor da anisotropia (r) utilizando essas intensidades pela relação

$$r = \frac{I_{||} - GI_{\perp}}{I_{||} + 2GI_{\perp}} \quad (03.35)$$

onde $I_{||} + 2I_{\perp}$ é a intensidade total. Na Figura 03.3 representamos esquematicamente a distribuição da emissão para um dipolo orientado ao longo do eixo z . Pela teoria eletromagnética, tal dipolo apresentará uma emissão radiativa distribuída simetricamente ao longo do eixo z .

Figura 03.3: Emissão radiativa do dipolo orientado ao longo do eixo z ⁽⁷³⁾.

Medidas de anisotropia de fluorescência em filmes finos de polímeros conjugados têm demonstrado que esses materiais apresentam uma anisotropia intrínseca devido ao ordenamento molecular de seus segmentos⁽⁶⁴⁾, o que evidencia o potencial uso desses materiais em dispositivos eletrônicos emissores de luz polarizada. Através de técnicas de reordenamento molecular, tais como *rubbing*, estiramento mecânico e deposição de filmes auto-sustentado de Langmuir Blodgett possibilitam arquitetar estruturas com alto grau de anisotropia, ou seja, materiais com emissão de luz predominantemente polarizada em um estado de polarização como consequência de seu ordenamento molecular^(65,66). Para melhor compreendermos a influência do ordenamento molecular na emissão polarizada, representamos na Figura 03.4 as intensidades $I_{\parallel}$ e $I_{\perp}$ sendo proporcional ao momento de transição de um cromóforo ao longo dos eixos x e y .

Figura 03.4: Representação da orientação de um cromóforo responsável pela emissão de luz polarizada⁽⁷³⁾.

Como a projeção do momento de transição é proporcional a projeção do campo elétrico criado pelo cromóforo ao longo desse eixo, podemos representar o campo por^(67,68)

$$E(\theta, \phi) = k \frac{\sin \theta}{r} \hat{\theta} \quad (03.36)$$

onde k é uma constante, r é a distância a partir do cromóforo e $\hat{\theta}$ é o vetor unitário ao longo da coordenada θ . A intensidade da luz emitida é proporcional ao quadrado do campo elétrico e dada por:

$$I(\theta, \phi) = k^2 \frac{\sin^2 \theta}{r^2} \hat{r} \quad (03.37)$$

onde $\hat{r}$ é o vetor unitário ao longo da direção de propagação.

Podemos compreender desta forma as intensidades paralela e perpendicular como a projeção do campo ao longo do eixo z proporcional a $\cos^2 \theta$ e a projeção do campo ao longo do eixo x proporcional a $\sin^2 \theta \sin^2 \phi$, respectivamente. Logo

$$I_{\parallel}(\theta, \phi) = \cos^2 \theta \quad (03.38a)$$

$$I_{\perp}(\theta, \phi) = \sin^2 \theta \sin^2 \phi \quad (03.38b)$$

Devemos agora considerar os cromóforos excitados randomicamente orientados para obtermos a anisotropia total da amostra. A anisotropia é calculada tomando a média das intensidades dos cromóforos excitados que contribuem para a medida da intensidade de emitida. Assim, para a excitação polarizada ao longo do eixo z todas as moléculas no ângulo ϕ são excitadas com iguais probabilidades, ou seja, a população dos cromóforos excitados é distribuída simetricamente ao longo do eixo z. A população das moléculas excitadas é orientadas com valores de $0 \leq \phi \leq 2\pi$ com iguais probabilidades. Podemos então eliminar a dependência de ϕ na Eq.(03.38b) tomando o valor médio de $\sin^2 \phi$ dado por

$$\langle \sin^2 \phi \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} \sin^2 \phi \, d\phi}{\int_0^{2\pi} d\phi} = \frac{1}{2} \quad (03.39)$$

e portanto

$$I_{\parallel}(\theta, \phi) = \cos^2 \theta \quad (03.40a)$$

$$I_{\perp}(\theta, \phi) = \frac{1}{2} \sin^2 \theta \quad (03.40b)$$

Vamos assumir que seja observado uma coleção de cromóforos que tenham uma orientação relativa ao eixo z com uma probabilidade $f(\theta)$. A intensidade da fluorescência medida para essa coleção de moléculas pode ser dado por:

$$I_{\parallel} = \int_0^{2\pi} f(\theta) \cos^2 \theta \, d\theta = k \langle \cos^2 \theta \rangle \quad (03.41a)$$

$$I_{\perp} = \int_0^{2\pi} f(\theta) \sin^2 \theta \, d\theta = \frac{k}{2} \langle \cos^2 \theta \rangle \quad (03.41b)$$

onde $f(\theta)d\theta$ é a probabilidade de um cromóforo esteja orientado entre θ e $\theta + d\theta$, e k é uma constante. Utilizando a Eq.(03.35) podemos representar a anisotropia:

$$r = \frac{3 \langle \cos^2 \theta \rangle - 1}{2} \quad (03.42)$$

consequentemente a anisotropia é determinada pelo valor médio de $\cos^2 \theta$, onde θ é

o ângulo de emissão do dipolo com relação ao eixo z, como demonstrado na Figura 03.4. É instrutivo considerar a relação entre r e θ . Para um único cromóforo orientado ao longo do eixo z, com transição colinear ($\theta = 0^\circ$), o uso da Eq.(3.42) mostra que $r = 1$ e para $\theta = 78,3^\circ$ teremos os cromóforos orientados resultando em uma emissão totalmente isotrópica⁽⁷³⁾. Entretanto não é possível obter uma população de estados excitados perfeitamente orientada para os filmes finos poliméricos. De fato, para os polímeros conjugados com uma determinada anisotropia intrínseca, isso vai corresponder a um estado de ordenamento molecular onde os cromóforos possuem uma orientação preferencial ao longo do eixo perpendicular a emissão da luz.

4 Procedimentos e Técnicas Experimentais

Neste capítulo iremos discorrer sobre os métodos de preparação das amostras, materiais utilizados e apresentação das técnicas de caracterização utilizadas no trabalho.

04.1. Preparação da amostra

No presente trabalho, utilizamos um polímero derivado do polifluoreno, comercialmente conhecido como ADS 129BE, adquirido da empresa Canadense American Dye Source. Como pode ser visto na Figura 04.1, sua estrutura principal é composta pelo anéis benzenos e um penteno, tendo octil como grupos laterais e fechados com uma molécula de dimetilfenil. Sua estrutura recebe o nome de poli(9,9-dioctilfluorenil-2-7-diil) terminado com dimetilfenil e possui massa molecular de 40.000 – 120.000 g/mol.

Figura 04.1: Representação molecular do derivado de polifluoreno utilizado no trabalho.

Solução polimérica de ADS129BE foi produzida em atmosfera controlada, utilizando a *glovebox* Inertec, Figura 04.1.02, com concentração de O₂ abaixo de 100 ppm e umidade zero. O controle da umidade e da concentração O₂ é de suma importância para a conservação do polímero evitando sua degradação. A solução foi obtida a partir da mistura de 150 mg de ADS129BE, medidos em uma balança de precisão BEL *Engineering* dentro da *glovebox* (ver Figura 04.2), com 10 ml de clorofórmio e posteriormente colocada sob agitação e aquecimento a 50°C.

Figura 04.2: Glovebox utilizada para confecção de dispositivos e soluções poliméricas.

Filmes finos de ADS129BE foram preparados sob substrato de teflon a partir das soluções polimérica através da técnica de *spin casting* de deposição. Neste processo, a solução polimérica é depositada sobre o substrato e em seguida o mesmo é colocado a girar com determinada frequência durante um tempo pré-determinado, como esquematizado na Figura 04.3. Neste trabalho filmes finos foram obtidos a partir de 1000 rpm durante 40 s. O filme resultante geralmente é aquecido para a eliminação de resíduos do solvente e para a relaxação de tensões internas no filme⁽⁶⁹⁾. Embora o processo descrito seja conceitualmente simples, a relação entre a estrutura molecular do filme e sua forma de processamento é um pouco complicada, principalmente quando a espessura do filme seja da ordem de alguns micrometros. De acordo com Bornside et al⁽⁷⁰⁾, a reologia dos filmes processados via *spin casting* pode ser compreendida em quatro processos: deposição, aceleração e desaceleração angular e a evaporação do solvente. Durante os primeiros três estágios a espessura do filme é governada pelas forças centrífugas, mas durante o estágio final, o aumento da viscosidade da solução concomitantemente com a formação de um filme fino líquido e a taxa de evaporação do solvente deve ser levada em consideração.

Figura 04.3: a) processo de spin casting de filmes finos e b) *Spin Coater* utilizado na fabricação de filmes finos. Filmes finos de PFO foram produzidos a partir de uma rotação de 1000 rpm durante 40 s.

04.2. Aparato Experimental

Para a realização das medidas de fluorescência e absorção, foi construído um criostato acoplado em seu interior um estirador mecânico. O sistema é composto por dois criostatos, como demonstrado na Figura 04.4: um criostato no qual o estirador está acoplado e outro criostato onde possamos isolar do meio ambiente o criostato com o estirador acoplado. Assim, foi possível a realização de medidas a temperatura ambiente com filmes finos estirados *in loco*, objetivando medidas de fluorescência sobre diferentes taxas de estiramento no mesmo ponto da amostra em estudo e medidas dependentes da temperatura. Para medidas dependentes da temperatura montamos no sistema de estiramento um transistor de silício 2N2222 como termopar uma vez que suas curvas de funcionamento aliadas a seu encapsulamento metálico facilitam seu uso para o propósito, e para o aumento de temperatura foi utilizado um resistor de $68 \pm 3 \, \Omega$ e 5 W de dissipação. O controle da temperatura, assim como as curvas de aquecimento foram controlados pelo *Lakeshore 330 Autotuning* em intervalos de 10 K, variando de 140 K a 370 K.

Figura 04.4: a) Criostato com o estirador acoplado utilizado para a realização de medidas e em b) visão do interior do criostato, onde pode ser visto o criostato interno juntamente com o estirador.

Para as medidas a baixa temperatura, o criostato foi projetado de tal forma que fosse possível fazer vácuo nos dois criostatos (interno e externo), deixando o criostato externo conectado diretamente a uma bomba de vácuo e o criostato interno ligado à bomba de vácuo através de um sistema de válvula que nos possibilita a abertura e o fechamento do vácuo, como apresentado na figura 04.5b). Nitrogênio líquido pressurizado é bombeado para dentro das espiras de cobre que formam a base do criostato, resfriando o ambiente do criostato interno e logo após saindo para o meio ambiente externo do laboratório. Para que a troca de calor entre o meio e a amostra fosse eficiente, gás hélio foi inserido dentro do criostato interno através do fechamento da válvula de vácuo e a abertura da válvula do gás (ver Figura 04.5b)) assegurando assim que a amostra e o termopar estivessem de fato sob a mesma temperatura. Note na Figura 04.5c) que o termopar e a amostra juntamente com o resistor responsável pelo aquecimento do meio estão posicionados diametralmente opostos, ou seja, a leitura do termopar é de fato a leitura da temperatura do ambiente e consequentemente, da amostra.

Figura 04.5: Aparato experimental utilizado para medidas a temperatura ambiente e para medidas dependentes da temperatura. Em a) Entrada e saída de N_2 líquido das espiras do estirador dentro do criostato para resfriamento da amostra; b) Válvulas de vácuo e entrada do gás hélio no criostato interno; c) Termopar e resistor acoplados no estirador e d) equipamento para controle da temperatura.

04.2.1. Medidas de Absorção UV-Vis

Medidas de absorção foram realizadas utilizando uma fonte de luz branca (Lâmpada de Xenônio 350 W) e um espectrofotômetro USB2000 da OceanOptics. O aparato experimental está representado na Figura 04.6. Medidas de absorção paralela e perpendicular à direção de estiramento das amostras foram possíveis através da utilização de um polarizador (P_3) situado no caminho ótico entre a amostra e o espelho (ver Figura 04.6). Os espectros de absorção foram obtidos a partir da intensidade de luz coletada no espectrofotômetro pela relação de Beer-Lambert:

$$A_{\parallel} = \log \left(\frac{I_{0\parallel}}{I_{\parallel}} \right) \quad (04.1a)$$

$$A_{\perp} = \log \left(\frac{I_{0\perp}}{I_{\perp}} \right) \quad (04.4b)$$

onde $I_{0\parallel}$ e $I_{0\perp}$ são as intensidade de luz coletadas no espectrômetro sem o filme.

Figura 04.6: Aparato experimental para medidas de elipsometria. L_1 e L_2 são as lentes, P_1 , P_2 e P_3 são polarizadores.

04.2.2 Medidas de Elipsometria

Foram realizadas medidas de elipsometria objetivando a determinação dos estados de polarização da luz emitida pelo material quando fotoexcitado a partir dos parâmetros de Stokes, como já mencionado no Capítulo 03. A Figura 04.6 mostra o

aparato experimental para as medidas de elipsometria. Para a fotoexcitação dos filmes, utilizamos um laser de diodo de potência da Laserline iZi 405, com emissão em 405 nm. Como o laser utilizado não possui um estado de polarização bem definido, utilizamos um polarizador (P_1) na posição de 90° (maior intensidade do laser) seguido por um quarto de onda posicionado com seu eixo extraordinário a 45° de P_1 de tal forma que pudéssemos ter luz circularmente polarizada incidindo sobre P_2 . Nesse ponto, é importante ressaltar que o quarto de onda deva estar perpendicular a trajetória do feixe do laser para garantirmos a produção de luz circularmente polarizada. A luz incidente na amostra foi polarizada nas direções lineares (paralela e perpendicular à direção de estiramento do filme) utilizando o polarizador P_2 indicado na Figura 04.6. Um prato de quarto de onda (compensador) foi inserido logo após um conjunto de lentes coletoras empregadas para focalizar a luz emitida pela amostra no espectrofotômetro, enquanto que um polarizador foi colocado de frente à entrada do espectrômetro, e usado como um analisador. Os filmes foram colocados em um plano perpendicular ao caminho ótico da luz emitida de tal modo que a luminescência, guiado pelo conjunto de lentes, passasse pelo prato de quarto de onda e o polarizador, antes de alcançar o espectrofotômetro. Além disso, o compensador foi montado em um goniômetro no qual nos possibilitou girar o eixo do prato de onda, de 0° a 360° em intervalos de 10° coletando os espectros de fotoluminescência da amostra.

A Figura 04.7 representa esquematicamente a obtenção dos espectros de fotoluminescência da amostra rotacionando o quarto de onda em intervalos de 10° . A cada espectro coletado em um determinado ângulo, corresponde a um ponto da curva de elipsometria de emissão responsável pela obtenção dos estados de polarização da luz.

Figura 04.7: Obtenção da curva de elipsometria a partir dos espectros de fotoluminescência da amostra.

04.2.3. Medidas de Excitação da Fotoluminescência (PLE)

Medidas de excitação da fotoluminescência foram realizadas no fluorímetro Shimadzu RF-5301 PC em um intervalo de comprimento de onda de 400 nm a 600 nm. Na PLE o comprimento de onda de excitação da luz é variado, enquanto a fotoluminescência da amostra é monitorada em um comprimento de onda típico de emissão do material. Os picos no espectro de PLE geralmente representam picos de absorção do material. Na Figura 04.8, está representado esquematicamente o fluorímetro utilizado para as medidas de fotoluminescência de excitação.

Figura 04.8: Representação esquemática do fluorímetro utilizado para as medidas de PLE.

As amostras foram posicionadas perpendiculares ao feixe incidente, sendo as medidas realizadas na face frontal do filme. O espectrofluorímetro normaliza o espectro medido pela intensidade incidente na amostra e, portanto podemos fazer uma comparação quantitativa entre os espectros obtidos para diferentes comprimentos de onda de excitação, uma vez que pequenas variações na intensidade de emissão da lâmpada não afetam o espectro obtido.

04.2.4. Medidas de FT-IR

Medidas de infravermelho foram realizadas no modo transmissão utilizando um espectrômetro Thermo Nicolet Nexus 470 FT-IR compreendendo a faixa espectral de 250 a 3800 cm^{-1} .

Medidas de absorção de luz no espectro infravermelho em compostos orgânicos possibilita a determinação da energia necessária para excitar vibrações dos átomos nas moléculas, uma vez que a absorção da luz infravermelha ocorre quando a oscilação do momento de dipolo correspondente à vibração molecular interage com o campo oscilante do feixe de luz infravermelho. O espectro obtido consiste em um conjunto de bandas energéticas que podem ser atribuídas a diferentes tipos de vibrações dos grupos atômicos que formam a molécula.

04.2.5. Medidas de Microscopia Confocal

A partir da microscopia confocal foi possível determinarmos o tempo de decaimento das espécies fluorescente em função do estiramento. Uma das grandes vantagens da microscopia confocal reside no fato de esta analisar apenas a luz emitida pela amostra em um determinado ponto focal na qual a amostra está sendo excitada. As medidas foram realizadas no microscópio Ziess LSM780.

Nas medidas de microscopia confocal a amostra é excitado por uma fonte laser com um específico comprimento de onda. A luz é refletida através de um espelho dicróico na qual é direcionada para um conjunto de espelhos dispostos horizontalmente e verticalmente. Esse conjunto de espelho formam o conjunto responsável pela varredura de toda a amostra através de seus ajustes ao longo dos eixos x e y, como demonstrado na Figura 04.9a). Uma pequena quantidade de luz emitida da amostra passa pela objetiva sendo separada da luz de excitação pelo espelho dicróico.

Figura 04.9: a) Diagrama dos principais componentes ópticos da microscopia confocal de fluorescência de varredura a laser. b) Ilustração do bloqueio das fluorescências fora de foco realizada pelo *pinhole*, nesta figura os espelhos de varredura foram omitidos para facilitar a visualização da imagem. Adaptado de (HIBBS, 2004)⁽⁷¹⁾.

As medidas foram realizadas a temperatura ambiente, sob excitação contínua de 405 nm para amostras não estiradas e sob estiramento. Os tempos de decaimento foram coletados a partir de dois canais diferentes, um correspondendo à detecção da fluorescência das espécies acima de 490 nm (Canal 01) e outro, coletado a partir da fluorescência abaixo de 490 nm (Canal 02).

A formação de imagens nítidas e bem resolvidas é obtida pela colocação da amostra a uma distância correspondendo ao ponto focal da objetiva. Assim, a luz emitida pelas espécies da amostra nesse ponto passa através da objetiva e são direcionadas ao longo do *pinhole*, atuando como um filtro que bloqueia a luz provinda de pontos fora do ponto focal da objetiva (Figura 4.9b)). Como a luz

provinda da amostra está no ponto focal da objetiva, é possível observar a fluorescência da amostra mesmo quando emitida em baixas intensidades. A partir das imagens obtidas foi possível determinarmos o tempo de decaimento da fluorescência utilizando a técnica.

5 Apresentação dos Resultados

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos através das medidas de espectroscopia de absorção (UV e IR) e emissão (fotoluminescência), medidas de tempo de decaimento radiativo obtidas pelas técnicas de espectroscopia confocal e a análise das medidas de elipsometria de emissão. Ainda no capítulo, será apresentado o modelo teórico utilizado para o ajuste das curvas de fotoluminescência em função da temperatura, o que nos forneceu informações sobre o fator de acoplamento elétron-fônon (parâmetro de Huang-Rhys) do nosso sistema.

05.1. Medidas de absorção

05.1.1. UV Vis

Medidas de absorção foram realizadas em temperatura ambiente utilizando uma lâmpada de Xenônio, como explicado no capítulo anterior. As medidas foram feitas em função do estiramento do filme fino de polifluoreno, onde o filme foi estirado em razões de $1 \leq \frac{L}{L_0} \leq 2$. Nas Figuras 05.1 a) e b) estão representados as absorções nas direções paralela e perpendicular, respectivamente.

Figura 05.1: Espectros de absorbância para diferentes graus de estiramento do filme fino de PFO. Em a) absorbância paralela ao estiramento e b) absorbância perpendicular ao estiramento.

Podemos observar que o estiramento não provoca mudanças significativas ao longo da absorbância paralela, sendo a intensidade e a forma da linha espectral praticamente inalterada. Porém para a absorbância na direção perpendicular ao estiramento, podemos constatar um *blueshift* e uma queda na intensidade da absorção provocada pelo estiramento. Isso pode ser explicado em vista do processo de estiramento do filme fino de PFO estar alinhando os segmentos moleculares (Figura 05.2) ao longo da direção de estiramento. Podemos dizer que ao longo do estiramento estamos aumentando a conjugação efetiva dos segmentos moleculares, ou a população dos segmentos orientados nessa direção. Provavelmente, os momentos de dipolo ao longo da direção perpendicular ao estiramento, passam a ser reordenados preferencialmente ao longo de uma direção (direção de estiramento) ocasionando uma queda na absorbância e diminuindo o comprimento de conjugação dos segmentos moleculares, o que ocasiona um *blueshift* no espectro. Porém, a queda na intensidade de absorção não se deve apenas ao reordenamento molecular. Uma hipótese sobre a queda na intensidade de absorção é de que o estiramento possa ocasionar uma diminuição na espessura do filme o que consequentemente muda o número de espécies local absorvedoras. Assim, a reorganização dos segmentos moleculares concomitantemente com a diminuição da espessura do filme ocasiona um *blueshift* no espectro e uma queda na absorbância.

Figura 05.2: Representação esquemática do reordenamento molecular devido ao estiramento de filmes finos poliméricos sobre teflon.

Diante do exposto no parágrafo acima, seria de esperar um aumento na absorbância paralela ao estiramento. Como podemos ver na Figura 05.1a)), não há alterações na intensidade da absorbância. Concluimos então que, embora o reordenamento ao longo da direção do estiramento possa estar contribuindo com mais espécies com seus momentos de dipolo alinhados ao longo do estiramento, a absorbância permanece inalterada através da compensação que a absorbância teria devido a menor espessura do filme estirado. Muito provavelmente, podemos dizer que não vemos um *redshift* na absorbância paralela indicando um aumento da conjugação dos segmentos moleculares ao longo da direção de estiramento, pois ao longo desse eixo os segmentos moleculares já se encontram em um alto grau de conjugação caracterizado pelo baixo *gap* de energia. Pireaux⁽⁷²⁾ pôde comprovar a diminuição do *gap* energético em função do grau de conjugação (Figura 05.3) através do estudo da formação de estruturas de bandas em alcanos, nos fornecendo evidências sobre a conjugação do nosso sistema. Na Figura 05.3 vemos a variação do *gap* energético em função do grau de conjugação. Para um determinado grau de conjugação o *gap* energético torna-se constante.

Figura 05.3: Dependência energética com o comprimento de conjugação em alcanos estudada por Pireaux⁽⁷²⁾ na formação de estruturas de bandas em moléculas conjugadas.

05.1.2. Infravermelho

Medida de transmitância no infravermelho foi realizada em solução de PFO. O resultado obtido, Figura 05.4, nos fornecem os modos ativos de vibração dos anéis aromáticos (cadeia principal) e as cadeias laterais do polímero.

Figura 05.4: Espectro de transmitância no infravermelho utilizado para determinar as energias de vibração dos anéis aromáticos e cadeia lateral do PFO.

Pela Figura 05.4, podemos ver que a cadeia principal possui fônons ativos em 721 cm⁻¹, 757 cm⁻¹ e 813 cm⁻¹, enquanto que podemos associar os fônons ativos de 1.253 cm⁻¹ ao carbono ponte que liga a cadeia principal a cadeia lateral e as energias em 1.376 cm⁻¹, e 1.497 cm⁻¹ relacionado aos fônons ativos das cadeias não conjugadas. O fônnon em 1.402 cm⁻¹ é devido ao anel benzeno da cadeia principal⁽⁸¹⁾. A determinação da energia dos fônons foi importante no ajuste teórico dos espectros de fotoluminescência, onde utilizamos um valor médio de 710 cm⁻¹ correspondendo ao que chamamos de “molécula isolada” de nosso espectro, mais as energias de 1.250 cm⁻¹ e 1.400 cm⁻¹ correspondendo ao que rotulamos de “agregado” de nossa molécula. A escolha desses modos para a descrição do agregado provem de as cadeias laterais participarem dos processos de interação entre as cadeias o que caracteriza a formação da espécie agregado.

05.2. Medidas de fotoluminescência

Como mencionado brevemente, nosso espectro de fotoluminescência foi tratado sendo composto de duas contribuições: uma espécie isolada e uma espécie agregada. Para dar suporte à ideia, realizamos medidas de excitação da fotoluminescência objetivando a confirmação da hipótese de existência de duas espécies emissoras e medidas de fotoluminescência estacionária em função da temperatura e grau de estiramento com o intuito de estudarmos a influência dessas espécies no espectro da fotoluminescência.

05.2.1. Excitação da Fotoluminescência (PLE)

Uma das maneiras de comprovarmos a existência de espécies emissoras distintas é através da excitação da fotoluminescência, onde o comprimento de onda de excitação é varrido sobre uma larga faixa do espectro e selecionamos um comprimento de onda de emissão.

Figura 05.5: Espectro de excitação da fotoluminescência do PFO. Nota-se claramente dois comportamentos distintos para os comprimentos de onda em 420 nm e 450 nm.

Podemos comprovar na Figura 05.5 a mudança no espectro de emissão com a variação do comprimento de onda de excitação, o que confirma a hipótese de que o espectro fotoluminescente é formado por duas espécies. Os picos de mais baixa energia do espectro fotoluminescente corresponde à parte isolada da molécula, ou seja, ao processo de emissão característico quando excitamos uma molécula isolada e os picos de mais alta energia correspondem às interações entre as cadeias poliméricas que geram estados degenerados no sistema, conforme explicado no Capítulo 02.

05.2.2. Fotoluminescência Estacionária

Espectros de fotoluminescência dos filmes finos de PFO foram coletados variando a temperatura entre 140K – 370K para filmes estirados e não estirados. A

razão de estiramento foi idêntica às utilizadas nas amostras em medidas de absorção ($1 \leq \frac{L}{L_0} \leq 2$)

Na Figura 05.6 a) – e) estão representados os espectros de fotoluminescência em função da temperatura (140K – 370K) e grau de estiramento ($1 \leq \frac{L}{L_0} \leq 2$) para filmes excitados com polarização paralela ao estiramento. Iremos nos restringir apenas aos espectros de fotoluminescência referentes a excitações de polarização paralela, uma vez que os espectros com excitações perpendiculares ao estiramento possuem o mesmo caráter com uma intensidade menor e com alterações insignificantes na forma da linha. Espectros da fotoluminescência com excitação perpendicular à direção de estiramento da amostra podem ser visualizados em Anexo 01.

Podemos observar que para baixas temperaturas, o espectro apresenta uma banda mais energética (aproximadamente $23.360 - 23.255 \text{ cm}^{-1}$) com mesma intensidade relativa ao pico de emissão 0-1 que diminui com o aumento da temperatura (140 K $\rightarrow$ 230 K). Podemos relacionar esse pico mais energético aos estados conformacionais mais ordenados das cadeias de menores conjugações, ou seja, de maiores energias. O aumento da temperatura provoca uma inversão nas intensidades dos picos 0-0 e 0-1 evidenciando o pico de emissão 0-1. Em altas temperaturas, temos o favorecimento da emissão dos estados agregados, onde processos de transferência de energia entre cadeias passam a ser predominantes. Isso está caracterizado na Figura 05.6 a) - e) nos espectros de emissão através do aparecimento da larga banda centrada em aproximadamente 19.230 cm^{-1} (para temperaturas de 370 K). Tais estados tendem a diminuir a intensidade de emissão fluorescente (processo radiativos) do filme polimérico devido ao aumento das taxas não radiativas⁽⁷³⁾. Uma evidência fornecida pelos espectros de fluorescência, que indica transferência de energia entre diferentes cadeias, pode ser comprovado pelo *redshift* que ocorre no espectro a partir de aproximadamente 270 – 280K, como pode ser visto na Figura 05.7. Nesta faixa de temperatura, como será discutido a frente, tem início o processo de relaxação das cadeias laterais do material (relaxação β) favorecendo a emissão das espécies agregadas do material.

Figura 05.6: Espectros de fluorescência em função da temperatura e estiramento. Em a) filmes não estirados L_0 ; b) estiramento $L=1,25 L_0$; c) estiramento $L=1,5L_0$; d) estiramento $L=1,75 L_0$ e; e) estiramento $L=2L_0$.

Figura 05.7: Posição do pico 0-1 do espectro de fotoluminescência em função da temperatura para amostras com diferentes estiramentos.

As intensidades dos espectros de fotoluminescência foram ajustadas calculando a probabilidade de transição do estado eletrônico LUMO para o HOMO, tomando a aproximação de Franck-Condon:

$$I \propto \sum_{i=0}^3 \frac{S^i \exp(-S)}{i!} \exp\left(\frac{(\epsilon_0 - i \cdot \omega_v - \epsilon)^2}{\Delta\epsilon}\right) \quad (05.1)$$

onde ϵ_0 é pico da gaussiana, ω_v é a energia do fônon envolvido e $\Delta\epsilon$ é a meia largura da gaussiana. O parâmetro S é denominado de fator de Huang-Rhys e, como explicado no Capítulo 02 está relacionado com o acoplamento elétron-fônon. Assim, a intensidade dos espectros da fotoluminescência foi considerada consistindo de uma parte devido à molécula isolada, tomando um fônon ativo em $\omega_v = 710 \text{ cm}^{-1}$ e uma segunda parte devido ao agregado, tomando dois fônons ativos, $\omega_v = 1.400 \text{ cm}^{-1}$ e $\omega_v = 1.250 \text{ cm}^{-1}$, como determinado pela medida de transmitância no infravermelho.

De acordo com nosso modelo, teremos então:

$$I_{TOTAL} = I_{ISOLADO} + I_{AGREGADO_{1.400}} + I_{AGREGADO_{1.250}}$$

onde

$$I_{ISOLADO} \propto \sum_{i=0}^3 \frac{S^i \exp(-S)}{i!} \exp\left(\frac{(\epsilon_0 - i \cdot \omega_v - \epsilon)^2}{\Delta\epsilon}\right) \quad (05.2)$$

$$I_{AGREGADO} \propto \sum_{i=0}^3 \frac{S'^i \exp(-S')}{i!} \exp\left(\frac{(\epsilon'_0 - i \cdot \omega'_v - \epsilon)^2}{\Delta\epsilon'}\right) + \sum_{i=0}^3 \frac{S''^i \exp(-S'')}{i!} \exp\left(\frac{(\epsilon''_0 - i \cdot \omega''_v - \epsilon)^2}{\Delta\epsilon''}\right) \quad (05.3)$$

Na Figura 05.8 está representado graficamente um espectro da fotoluminescência contendo todos os termos da equação de ajuste. Nela podemos observar a soma de cada gaussiana (réplicas vibracionais) resultando no espectro da espécie isolada e da espécie agregada, e a superposição destas resultando no espectro total da fotoluminescência. A partir dos ajustes, foi possível obter os parâmetros de Huang-Rhys e determinar sua dependência em função da temperatura.

Iremos apresentar os resultados para cada estiramento, fazendo a análise do comportamento da dependência dos parâmetros de Huang-Rhys e energia em função da temperatura separadamente para cada amostra. Apresentaremos os resultados para algumas temperaturas apenas, deixando no Anexos A02 o ajuste do espectro para as temperaturas de 140K – 370K em intervalos de 10K.

Figura 05.8: Ajuste teórico da intensidade da fotoluminescência. Em verde, temos representado a contribuição da parte isolada e, em azul e ciano, a contribuição da parte do agregado. A curva em vermelho representa a soma das partes individuais.

Amostra não estirada.

Na Figura 05.9, estão apresentados os ajustes para as temperaturas de 140K, 190K, 230K, 270K, 300K e 340K para a amostra sem estiramento. Podemos observar que ocorre um acréscimo energético ($\Delta\varepsilon$) das espécies emissoras com o aumento da temperatura (Figura 05.10 a)) e também um *redshift* nos picos da gaussiana (ε) que compõem o espectro da parte isolada e um *blueshift* na espécie agregada. Os parâmetros de Huang-Rhys aumentam com a temperatura (Figura 05.10 b)) acarretando uma diminuição na intensidade da linha de zero fônon da espécie sendo compensado pelo aparecimento de bandas vibracionais mais intensas em energias abaixo da linha de zero fônon, como representado na Figura

05.11 a) e b) para o espectro isolado com $\omega_v = 710 \text{ cm}^{-1}$ e espectro agregado com $\omega_v = 1400 \text{ cm}^{-1}$.

Figura 05.9: Fotoluminescência para amostra não estirada sob diferentes temperaturas. Em a) 140K; b) 190K; c) 230K; d) 270K; e) 300K e f) 340K.

Figura 05.10: Em a) e b) estão representados as dependências da meia largura das gaussianas ($\Delta\epsilon$) e dos fatores de Huang-Rhys (S) que compõem os espectros das espécies isolada e agregada, respectivamente.

Figura 05.11: Aparecimento de bandas vibracionais mais intensas abaixo da linha de zero fônon das espécies a) isolada e b) agregada para amostras não estiradas.

Através da Figura 05.10 a) e b), podemos notar um comportamento constante na dependência com a temperatura para $\Delta\epsilon$ e S nas temperaturas compreendidas entre 140 – 270 K. A partir dessa temperatura, nota-se um comportamento crescente de $\Delta\epsilon$ e S_{AGREGADO} como consequência da ativação dos processos entre cadeias do material, correspondendo a uma temperatura de transição do PFO determinada como transição β . Nessa temperatura, temos um aumento na dinâmica das cadeias laterais favorecendo o aparecimento de estados agregados caracterizados pelas interações entre as cadeias. Podemos estimar o valor energético para o início desse processo a partir da dependência de $\Delta\epsilon$ associado ao fator de Huang-Rhys com modo vibracional da cadeia lateral ($\omega_v = 1.250 \text{ cm}^{-1}$), uma vez que essa transição é caracterizada pelo aumento na dinâmica rotacional da cadeia lateral. Assim, tomando um gráfico do tipo Arrhenius, podemos estimar a energia de ativação associada a essa transição dinâmica, como mostrado Figura 05.12.

Figura 05.12: Determinação da energia de ativação de transição β do PFO através da inclinação da reta. No caso, obtivemos $E_A = (0,25 \pm 0,04) \text{ eV}$.

Pela figura acima, podemos determinar o valor dessa temperatura de transição de aproximadamente $T = 289 \text{ K}$. A energia de ativação deste processo é obtida pelo gráfico através da inclinação da reta, onde obtivemos um valor de $E_A = (0,21 \pm 0,04) \text{ eV}$. Assim, o aumento da temperatura promove um favorecimento da emissão por espécie agregada uma vez que a dinâmica molecular das cadeias laterais cresce, aumentando o fator de acoplamento éxciton-fônon. Isso ocasiona um aumento nos processos de decaimento não radiativo e dos níveis de fônons oriundos desse processo dinâmico.

Medidas realizadas em um estudo sobre a dinâmica molecular em PFO por Faria, G. C.⁽⁷⁴⁾, demonstrou que a temperatura de transição β nesses materiais ocorre por volta de $T = 260 \text{ K}$ para filmes finos depositados via *spin casting*. Na Figura 05.13, temos a medida através da relaxação dielétrica gentilmente cedida por Faria, G.C. demonstrando a relaxação β que ocorre nessa transição do material e o valor da energia de ativação desse processo.

Figura 05.13: a) Temperatura de transição de fase β do PFO obtida a partir de medidas de relaxação dielétrica do material e b) o valor da energia de ativação desse processo. Dados gentilmente cedidos por Faria, G.C.⁽⁷⁴⁾

Estiramento $L = 1,25L_0$

Na Figura 05.14, estão apresentados os ajustes para as temperaturas de 140K, 190K, 230K, 270K, 300K e 340K para a amostra com estiramento $L = 1,25L_0$. Novamente, podemos observar que ocorre um acréscimo energético ($\Delta\varepsilon$) das espécies emissoras com o aumento da temperatura (Figura 05.15 a)) e também um *redshift* nos picos das gaussianas (ε) que compõem os espectros da parte isolada e um *blueshift* na parte dos agregados. Os parâmetros de Huang-Rhys aumentam com a temperatura (Figura 05.15 b)) acarretando uma diminuição na intensidade da linha de zero fônon da espécie sendo compensado pelo aparecimento de bandas vibracionais mais intensas em energias abaixo da linha de zero fônon, como representado na Figura 05.16 a) e b) para o espectro isolado com $\omega_v = 710 \text{ cm}^{-1}$ e espectro agregado com $\omega_v = 1400 \text{ cm}^{-1}$. O estiramento causou uma diminuição nos parâmetros de Huang-Rhys quando comparado com os valores para as amostras não estiradas, sendo um indicativo que o estiramento causou um reordenamento molecular alterando os níveis energéticos HOMO e LUMO, tornando o processo radiativo mais eficiente. Podemos assim interpretar o parâmetro de Huang-Rhys como sendo uma fração energética perdida durante a transição do estado excitado para o estado fundamental sob a forma de energia vibracional para a rede, ou seja, energia perdida para o fônon. A diminuição nos parâmetros de Huang-Rhys fornece evidência de que o estiramento favorece a emissão da espécie isolada para baixas temperaturas através do reordenamento molecular diminuindo a formação dos estados agregados.

Figura 05.14: Fotoluminescência para amostra com estiramento ($L = 1,25L_0$) sob diferentes temperaturas. Em a) 140K; b) 190K; c) 230K; d) 270K; e) 300K e f) 340K.

Figura 05.15: Em a) e b) estão representados as dependências da meia largura das gaussianas ($\Delta\epsilon$) e dos fatores de Huang-Rhys (S) que compõem os espectros das espécies isolada e agregada, respectivamente.

Na Figura 05.16 a) podemos notar o efeito do aparecimento das bandas vibracionais no espectro com o aumento da temperatura, tornando-a cada vez menos resolvida no espaço devido à sobreposição das replicas do zero fônons contida dentro do envelope de gaussianas que compõem o espectro, como dado pela Eq. (05.2).

Figura 05.16: Aparecimento de bandas vibracionais mais intensas abaixo da linha de zero fônons das espécies a) isolada e b) agregada para filmes com estiramento $L = 1,25L_0$.

Novamente, vemos na Figura 05.15 a) um aumento na energia para a espécie agregada ocorrendo a partir de $T = 270$ K. Fazendo o mesmo procedimento realizado para a amostra não estirada, podemos obter um valor para a energia de transição β . Pela análise da Figura 05.17, podemos obter uma energia de aproximadamente de $E_A = (0,19 \pm 0,03)$ eV.

Figura 05.17: Determinação da energia de ativação de transição β do PFO através da inclinação da reta. No caso, para amostra com estiramento $L = 1,25L_0$ obtivemos $E_A = (0,19 \pm 0,03)$ eV.

Estiramento $L = 1,5L_0$

Na Figura 05.18, estão apresentados os ajustes para as temperaturas de 140K, 190K, 230K, 270K, 300K e 340K para a amostra com estiramento $L = 1,50L_0$. Dentre as características já observadas para as amostras L_0 e $1,25L_0$ referentes ao aumento da energia e do parâmetro de Huang-Rhys com a temperatura, podemos notar também uma maior resolução do pico 0-0 para $T = 190$ K com relação às amostras não estiradas e $L = 1,25L_0$. Sabendo-se que o parâmetro S está relacionado com a estrutura molecular e que quanto menor o comprimento de conjugação, maior será o parâmetro S , podemos aferir que o estiramento ocasiona uma reordenação molecular ao longo da direção de estiramento, aumentando o comprimento de conjugação efetivo da molécula, o que pode ser comprovado pela diminuição do valor de S frente às amostras não estiradas.

Figura 05.18: Fotoluminescência para amostra com estiramento ($L = 1,5L_0$) sob diferentes temperaturas. Em a) 140K; b) 190K; c) 230K; d) 270K; e) 300K e f) 340K.

Em 190 K, o pico 0-0 é tanto mais resolvido quanto maior for o estiramento do filme. Isso fica claro na evolução dos resultados até aqui mostrados, e ficará bem mais evidente para o estiramento $L = 2L_0$. O efeito da resolução do pico 0-0 é ditado pelo parâmetro de Huang-Rhys, como mencionado na discussão do parágrafo acima. Assim quanto menor esse valor, mais bem resolvido será o pico 0-0, pois este

estará mais centrado na energia de zero fônons do espectro da espécie isolada. Na Figura 05.19 a) podemos notar uma maior resolução para temperaturas de até aproximadamente $T = 220$ K, onde as réplicas vibracionais começam a sobrepor o pacote da gaussiana com réplicas vibracionais abaixo do zero fônons, alargando o espectro.

Figura 05.19: Aparecimento de bandas vibracionais mais intensas abaixo da linha de zero fônons das espécies a) isolada e b) agregada para filmes com estiramento $L = 1,5L_0$.

Figura 05.20: Em a) e b) estão representados as dependências da meia largura das gaussianas ($\Delta\epsilon$) e dos fatores de Huang-Rhys (S) que compõem os espectros das espécies isolada e agregada, respectivamente.

Na Figura 05.20, estão representadas as dependências com a temperatura dos parâmetros de Huang-Rhys e a meia largura das gaussianas. Novamente podemos observar uma fraca dependência com a temperatura dos parâmetros de Huang-Rhys, sendo seu efeito mais intenso para a espécie agregada em $\omega_v = 1.250$ cm^{-1} a partir de $T = 250$ K. Devemos chamar a atenção de que esta temperatura aproxima-se da transição β , que pelo resultado da Figura 05.21, mostra estar próximo de 300 K. Ainda, na Figura 05.21, podemos obter a energia de ativação correspondente a transição β , que é de $E_A = (0,22 \pm 0,02)$ eV.

Figura 05.21: Determinação da energia de ativação de transição β do PFO através da inclinação da reta. No caso, para amostra com estiramento $L = 1,5L_0$ obtivemos $E_A = (0,22 \pm 0,02) \text{ eV}$.

Estiramento $L = 1,75L_0$

Espectros da fotoluminescência para filmes com estiramentos $L = 1,75L_0$ estão representados na Figura 05.22. Como discorrido nos parágrafos acima para a amostra $L = 1,50L_0$ de estiramento, vemos uma maior resolução do pico 0-0 para temperatura $T = 190 \text{ K}$ se tornando menos evidente apenas em $T = 230 \text{ K}$, como mostra a Figura 05.22 b) e c). Novamente, vemos uma diminuição do fator de Huang-Rhys da espécie isolada – quando comparamos com a amostra $L = 1,50L_0$ – evidenciando desta forma o aumento da conjugação devido ao estiramento.

Figura 05.22: Fotoluminescência para amostra com estiramento ($L = 1,75L_0$) sob diferentes temperaturas. Em a) 140K; b) 190K; c) 230K; d) 270K; e) 300K e f) 340K.

O alargamento do espectro da espécie isolada (Figura 05.23 a)) concomitante com o espectro agregado faz com que o pico 0-0 fique menos intenso como resultado da sobreposição espectral das espécies. Observa-se ainda um *redshift*

com o aumento da temperatura no espectro da espécie isolada (Figura 05.23 a)) enquanto que o espectro da espécie agregada (Figura 05.23 b)), com $\omega_v = 1400 \text{ cm}^{-1}$) sofre um *blueshift*, indicando uma probabilidade de que a espécie isolada passa a transferir energia para a espécie agregada, favorecendo os processos entre cadeias e não mais os processos dentro da cadeia.

Figura 05.23: Aparecimento de bandas vibracionais mais intensas abaixo da linha de zero fônon das espécies a) isolada e b) agregada para filmes com estiramento $L = 1,75L_0$.

Figura 05.24: Em a) e b) estão representados as dependências da meia largura das gaussianas ($\Delta\epsilon$) e dos fatores de Huang-Rhys (S) que compõem os espectros das espécies isolada e agregada, respectivamente.

Podemos observar uma fraca dependência com a temperatura dos parâmetros de Huang-Rhys (Figura 05.24), sendo seu efeito mais pronunciado para a espécie agregado em $\omega_v = 1.250 \text{ cm}^{-1}$ a partir de $T = 260 \text{ K}$, temperatura próxima da qual a energia dessa espécie começa a aumentar como resultado da transição β ocorrida no material. Para o presente estiramento, obtivemos $E_A = (0,20 \pm 0,02) \text{ eV}$ para $T = 296 \text{ K}$, como mostra a Figura 05.25.

Figura 05.25: Determinação da energia de ativação de transição β do PFO através da inclinação da reta. No caso, para amostra com estiramento $L = 1,75L_0$ obtivemos $E_A = (0,20 \pm 0,02)$ eV.

Estiramento $L = 2L_0$

Na Figura 05.26 estão representados os espectros de fotoluminescência para a amostra com estiramento $L = 2L_0$ para as temperaturas de 140K, 190K, 230K, 270K, 300K e 340K. Nota-se na Figura 05.26 a) para $T = 140$ K uma melhor resolução no pico 0-0, como decorrência do baixo valor do parâmetro de Huang-Rhys e também uma maior intensidade de emissão, característica apresentada apenas para essa taxa de estiramento. Podemos compreender essa característica, através da largura do espectro da espécie isolada, pois como este apresenta um baixo valor do parâmetro de Huang-Rhys, a intensidade está predominantemente centrada no pico de zero fônon, possuindo réplicas vibracionais de baixa intensidade que contribuem muito pouco com o pico de emissão 0-1. Ainda, vale ressaltar que a intensidade dos parâmetros de Huang-Rhys para a espécie agregada também sofreram diminuições significativas o que resulta em menores réplicas vibracionais que compõem o espectro da espécie tornando o espectro mais resolvido.

Figura 05.26: Fotoluminescência para amostra com estiramento ($L = 2L_0$) sob diferentes temperaturas. Em a) 140K; b) 190K; c) 230K; d) 270K; e) 300K e f) 340K.

Na Figura 05.27 estão representados os espectros da espécie isolada e agregado ($\omega_v = 1.400 \text{ cm}^{-1}$) dependentes da temperatura. Nota-se um espectro mais resolvido da espécie isolada (Figura 05.27 a)), decorrente de menores valores de S que influencia no espectro de emissão total da amostra, como já mencionado. Para

o espectro agregado vemos claramente o aumento das réplicas vibracionais para energia menores do que a energia de zero fônon decorrentes do aumento do fator de acoplamento de Huang-Rhys.

Figura 05.27: Aparecimento de bandas vibracionais mais intensas abaixo da linha de zero fônon das espécies a) isolada e b) agregada para filmes com estiramento $L = 2L_0$.

Uma fraca dependência da energia ($\Delta\varepsilon$) e do parâmetro S com a temperatura entre $T = 140$ K e $T = 270$ K é mostrado na Figura 05.28. Acima desta temperatura (270 K), inicia-se o processo de transição β do PFO, aumentando a energia da espécie agregada ($\omega_v = 1.250$ cm⁻¹) com o aumento da temperatura. Nessa etapa, ativa-se o fônon em 1.250 cm⁻¹ e inicia-se um processo de transferência de energia da espécie isolada para a espécie agregada, o que pode ser confirmada pelo *redshift* da espécie isolada (Figura 05.27 a)) concomitante ao *blueshift* da espécie agregada (Figura 05.27 b)).

Figura 05.28: Em a) e b) estão representados as dependências da meia largura das gaussianas ($\Delta\varepsilon$) e dos fatores de Huang-Rhys (S) que compõem os espectros das espécies isolada e agregada, respectivamente.

A energia de ativação da transição β pôde ser calculada através do gráfico de

Arrhenius, sendo seu valor de $E_A = (0,23 \pm 0,04)$ eV (ver Figura 05.29), confirmando os resultados anteriormente obtidos para amostras com outras razões de estiramento.

Figura 05.29: Determinação da energia de ativação de transição β do PFO através da inclinação da reta. No caso, para amostra com estiramento $L = 2L_0$ obtivemos $E_A = (0,23 \pm 0,04)$ eV.

Na Figura 05.30 estão representados a variação dos parâmetros de Huang-Rhys com a temperatura para os diferentes estiramentos do filme. Podemos notar na Figura 05.30 a), correspondendo a variação de S da espécie isolada, uma queda no valor de S conforme o estiramento, ou seja, de acordo com O'Neil⁽⁷⁵⁾ temos um aumento da conjugação da molécula resultando num espectro mais bem resolvido centrado na energia de zero fônon, como visto na análise dos espectros da espécie isolada para cada estiramento. Na Figura 05.30 b), está representado a variação de S da espécie agregada com $\omega_v = 1.250 \text{ cm}^{-1}$. Para essa espécie, temos a partir da temperatura correspondente à transição β , um aumento de S linear com a temperatura, ou seja, na temperatura de transição dizemos que os fônons em 1250 cm^{-1} passam a ser ativados e, portanto, passíveis de acoplar com o éxciton. Como consequência da dinâmica molecular, inicia-se um processo de transferência de energia da parte isolada para a parte agregada, onde o éxciton antes de decair radiativamente para o nível fundamental da molécula passa por decaimento não radiativo (cruzamento entre sistema) correspondente aos níveis vibracionais do estado excitado da espécie agregada.

Figura 05.30: Variação do fator de acoplamento elétron-fônon para a espécie isolada em a) e para a espécie agregado ($\omega_v = 1.250 \text{ cm}^{-1}$) em b).

05.2.3. Elipsometria

O estiramento das amostras provoca uma mudança nos estados conformacionais das cadeias, tendendo ao ordenamento dos segmentos moleculares. Isso é evidenciado na Figura 05.31 e Figura 05.32, onde estão representadas as curvas da fotoluminescência em função do ângulo de giro do quarto de onda para a incidência de luz com polarização paralela e perpendicular ao estiramento do filme fino, respectivamente. A análise mostrada abaixo foi realizada para o pico de emissão 0-1 por ser o pico predominante em toda a faixa de temperatura dos experimentos realizados e omitimos os gráficos para os estiramentos $L = 1,25 L_0$ e $L = 1,75 L_0$. Para os picos 0-0 e 0-2, e os demais gráficos acerca do pico 0-1 serão apresentados no Anexo 03 com uma breve discussão. A partir dos parâmetros de Stokes obtidos pelo ajuste teórico das curvas experimentais, podemos determinar a polarização total da amostra e também os estados de polarização da emissão.

Figura 05.31: Fotoluminescência integrada para as temperaturas de 140 K e 370 K com excitação de luz polarizada paralelamente ao estiramento do filme. A partir do ajuste teórico é possível obter os parâmetros de Stokes. Em a) a curva do filme não estirado (L_0) ; b) $L=1,5L_0$ e; c) $L=2L_0$.

Figura 05.32: Fotoluminescência integrada para as temperaturas de 140 K e 370 K com excitação de luz polarizada perpendicularmente ao estiramento do filme. A partir do ajuste teórico é possível obter os parâmetros de Stokes. Em a) a curva do filme não estirado (L_0) ; b) $L=1,5L_0$ e; c) $L=2L_0$.

Através da Eq.(03.33), podemos constatar que para todo ângulo $\theta = n\pi$ ($n = 0,1,2$) devemos ter uma intensidade proporcional aos parâmetros de Stokes S_0 (intensidade total de emissão) e S_1 (intensidade de emissão linearmente polarizada). Para $\theta = \pi/4 + n\pi/2$ ($n = 0,1,2,3$) teremos os máximos de emissão no nosso

espectro correspondendo à emissão de luz linearmente e circularmente polarizada.

As taxas de emissão polarizada são mostradas na Tabela 05.1-3 em função da temperatura. Podemos observar que a emissão é predominantemente polarizada linearmente paralela ao estiramento do filme ($S_1 > 0$), com contribuições pouco significativas dos outros estados de polarização (inclinada $\pm 45^\circ$ (S_2) e polarização circular (S_3)). Ou seja, podemos dizer que os segmentos moleculares paralelos ao estiramento emitem luz polarizada nessa direção. A emissão continua com polarização paralela mesmo com excitação perpendicular ao estiramento ($S_1 > 0$) conforme demonstra as Tabelas 1-3 para excitação perpendicular. Vemos ainda que para altas temperaturas ($340 \rightarrow 370\text{K}$) ocorre um aumento na polarização total e consequentemente na polarização linearmente paralela.

Tabela 05.1: Parâmetros de Stokes obtidos a partir do ajuste teórico para filme fino de polifluoreno sem estiramento (L_0). Análise para comprimento de onda no pico de emissão 0-1.

Lo Excitação Paralela (0-1)				
TEMPERATURA (K)	$P_{\text{TOTAL}} (x100)$	S_1/S_0	S_2/S_0	S_3/S_0
140	$1,8 \pm 0,2$	$1,7 \pm 0,5$	$-0,6 \pm 0,5$	$0,5 \pm 0,2$
230	$2,9 \pm 0,5$	$2,9 \pm 0,6$	$-0,4 \pm 0,7$	$0,4 \pm 0,3$
270	$3,0 \pm 0,5$	$3,0 \pm 0,6$	$0,1 \pm 0,6$	$0,1 \pm 0,3$
300	$3,4 \pm 0,6$	$3,4 \pm 0,7$	$-0,4 \pm 0,7$	$0,1 \pm 0,3$
370	$14,8 \pm 4,0$	$14,0 \pm 3,0$	$4,3 \pm 3,0$	$2,2 \pm 2,0$
Lo Excitação Perpendicular (0-1)				
TEMPERATURA (K)	$P_{\text{TOTAL}} (x100)$	S_1/S_0	S_2/S_0	S_3/S_0
140	$2,0 \pm 0,9$	$-1,4 \pm 0,6$	$-1,4 \pm 0,6$	$0,3 \pm 0,3$
230	$1,5 \pm 0,1$	$1,2 \pm 0,7$	$-0,9 \pm 0,8$	$0,1 \pm 0,4$
270	$3,4 \pm 0,5$	$3,3 \pm 0,4$	$0,5 \pm 0,5$	$-0,6 \pm 0,2$
300	$1,2 \pm 0,2$	$0,9 \pm 0,8$	$-0,7 \pm 0,9$	$-0,2 \pm 0,4$
370	$7,7 \pm 3,0$	$-6,5 \pm 2,0$	$-4,0 \pm 2,0$	$0,2 \pm 1,0$

Tabela 05.2: Parâmetros de Stokes obtidos a partir do ajuste teórico para filme fino de polifluoreno com estiramento $L = 1,5L_0$. Análise para comprimento de onda no pico de emissão 0-1.

1,5Lo Excitação Paralela (0-1)				
TEMPERATURA (K)	$P_{\text{TOTAL}} (x100)$	S_1/S_0	S_2/S_0	S_3/S_0
140	$40,1 \pm 2,0$	$39,4 \pm 2,0$	$3,8 \pm 2,0$	$6,4 \pm 1,0$
230	$40,5 \pm 1,0$	$40,4 \pm 1,0$	$3,3 \pm 1,0$	$1,1 \pm 0,7$
270	$38,4 \pm 1,0$	$38,4 \pm 1,0$	$2,1 \pm 1,0$	$1,3 \pm 0,6$
300	$37,9 \pm 1,0$	$37,7 \pm 1,0$	$2,9 \pm 1,0$	$2,0 \pm 0,6$
370	$45,2 \pm 3,0$	$44,7 \pm 3,0$	$6,2 \pm 3,0$	$3,0 \pm 2,0$
1,50 Lo Excitação Perpendicular (0-1)				
TEMPERATURA (K)	$P_{\text{TOTAL}} (x100)$	S_1/S_0	S_2/S_0	S_3/S_0
140	$37,6 \pm 2,0$	$37,2 \pm 2,0$	$2,0 \pm 2,0$	$5,3 \pm 1,0$
230	$37,5 \pm 1,0$	$37,4 \pm 1,0$	$2,0 \pm 1,0$	$0,8 \pm 0,7$
270	$35,7 \pm 1,0$	$35,7 \pm 1,0$	$0,6 \pm 1,0$	$1,9 \pm 0,6$
300	$35,3 \pm 1,0$	$35,2 \pm 1,0$	$1,6 \pm 1,0$	$1,6 \pm 0,7$
370	$35,1 \pm 3,0$	$34,9 \pm 3,0$	$1,4 \pm 3,0$	$1,5 \pm 1,0$

Tabela 05.3: Parâmetros de Stokes obtidos a partir do ajuste teórico para filme fino de polifluoreno com estiramento $L = 2L_0$. Análise para comprimento de onda no pico de emissão 0-1.

2Lo Excitação Paralelo (0-1)				
TEMPERATURA (K)	P _{TOTAL} (x100)	S_1/S_0	S_2/S_0	S_3/S_0
140	45,0±3,0	43,1±3,0	12,0±3,0	4,6±2,0
230	48,9±1,0	46,8±1,0	13,6±1,0	3,6±0,6
270	48,2±1,0	46,0±1,0	13,3±1,0	4,7±0,8
300	49,1±1,0	46,6±1,0	14,6±1,0	5,9±1,0
370	51,1±3,0	48,5±3,0	15,6±3,0	4,8±2,0
2Lo Excitação Perpendicular (0-1)				
TEMPERATURA (K)	P _{TOTAL} (x100)	S_1/S_0	S_2/S_0	S_3/S_0
140	44,1±2,0	41,9±2,0	12,8±2,0	5,5±1,0
230	45,6±1,0	43,4±1,0	13,4±1,0	3,7±0,6
270	46,1±2,0	44,2±2,0	12,5±2,0	4,2±1,0
300	46,1±1,0	44,1±1,0	12,6±1,0	4,9±0,8
370	46,1±3,0	44,5±3,0	11,4±3,0	4,0±1,0

Através da Figura 05.33 podemos constatar a anisotropia intrínseca desses filmes poliméricos, onde apresentamos a taxa dicróica de emissão e a anisotropia para filmes estirados e não estirados em função da temperatura. Como visto no Capítulo 03, a anisotropia pode ser obtida a partir do espectro de fotoluminescência e sendo relacionada com a emissão total da amostra através da equação:

$$r = \frac{I_{\parallel} - GI_{\perp}}{I_{\parallel} + 2GI_{\perp}} \quad (05.4)$$

onde $G = \frac{I_{\perp,\parallel}}{I_{\perp,\perp}}$ é um fator de correção devido as grades de difração do instrumento e $I_{exc,emi}$ é a intensidade da fotoluminescência nas direções de excitação e emissão paralela e perpendicular ao estiramento do filme. Pelo espectro de fotoluminescência ainda podemos determinar a taxa de polarização de emissão – taxa dicróica de emissão – definindo-a como a razão entre a emissão paralelamente ao estiramento pela emissão na perpendicular ao estiramento do filme fino. Ou seja:

$$\psi = G \frac{I_{\parallel,\parallel}}{I_{\parallel,\perp}} \quad (05.5)$$

Como o trabalho foi desenvolvido através de medidas de elipsometria, podemos expressar a anisotropia de fluorescência e a taxa dicróica de emissão (taxa de polarização da luz emitida) através dos parâmetros de Stokes, mais precisamente através do parâmetro que nos fornece informações a respeito da polarização linear (S_1) da luz emitida pelo filme e da emissão total (S_0). De acordo com Therézio⁽³⁶⁾ podemos definir a anisotropia de fluorescência para a excitação paralela ao estiramento

$$r = \frac{2 \left(S_1/S_0 \right)}{3 + \left(S_1/S_0 \right)} \quad (05.6)$$

e podemos estabelecer um limite máximo para a anisotropia quando toda a luz emitida é linearmente polarizada $\left(S_1/S_0 \rightarrow 1 \Rightarrow r \rightarrow 0,5 \right)$ e um limite inferior quando nenhuma luz linearmente polarizada é emitida $\left(S_1/S_0 \rightarrow 0 \Rightarrow r \rightarrow 0 \right)$. Para a taxa de polarização de emissão, podemos expressá-la

$$\psi = \frac{5 \left(S_1/S_0 \right) + 3}{3 - \left(S_1/S_0 \right)} \quad (05.7)$$

e novamente podemos estabelecer um limite máximo $\left(S_1/S_0 \rightarrow 1 \Rightarrow \psi \rightarrow 4 \right)$ e mínimo $\left(S_1/S_0 \rightarrow 0 \Rightarrow \psi \rightarrow 1 \right)$ para a taxa de polarização da luz emitida. Ou seja, para uma luz completamente linearmente polarizada emitida pela amostra ao longo da direção de estiramento, temos a intensidade de emissão quatro vezes maior que a emissão na direção perpendicular ao estiramento. Para luz elipticamente polarizada (todos os estados de emissão), temos que a intensidade de emissão é igual para todas as direções (isotropia de emissão fluorescente).

Podemos ver que mesmo para filmes não estirados, Figura 05.33 a), é constatado uma taxa de polarização $\psi > 1$, indicando uma anisotropia intrínseca do filme responsável pela emissão de luz linearmente polarizada. A taxa de emissão parece ser independente da temperatura indicando uma forte dependência apenas com o estiramento dos filmes. Podemos imaginar essa dependência considerando que o estiramento induz um alinhamento dos segmentos moleculares do filme, tornando os segmentos paralelos ao estiramento predominantemente responsáveis pela emissão da luz nessa direção de alinhamento.

Figura 05.33: Taxa de polarização de emissão e anisotropia para diferentes temperaturas e comprimentos de onda em função do estiramento do filme polimérico. Em a) amostras não estiradas; b) $L = 1,25L_0$; c) $L = 1,50L_0$; d) $L = 1,75L_0$; e) $L = 2L_0$ e; f) dependência da anisotropia com a temperatura para cada pico de emissão do espectro de fotoluminescência.

Ainda na Figura 05.33 estão representadas as curvas de anisotropia para diferentes graus de estiramento da amostra e também para os três picos de emissão do espectro. Podemos observar que para filmes não estirados, Figura 05.33 a), a amostra exibe baixa anisotropia independente da temperatura (para temperaturas

até próximo a $T_g \cong 340\text{K}$), ou seja, podemos dizer que a emissão fluorescente é isotrópica possuindo iguais probabilidades de emissão em qualquer direção devido à desordem molecular. O estiramento do filme provoca um ordenamento dos segmentos moleculares, tornando a emissão altamente anisotrópica, como pode ser visto na Figura 05.33 e) para a amostra com estiramento $L = 2L_0$. Nessa situação os segmentos moleculares mais longos passam a alinhar-se na direção de estiramento e os segmentos perpendiculares a eles (menores conjugação) passam a transferir energia aos segmentos mais longos. Podemos comprovar ainda pela Figura 05.33 f) a existência de uma fraca dependência da anisotropia com o comprimento de onda, ou seja, com os picos de emissão do espectro de fotoluminescência.

05.2.4. Espectroscopia Confocal

A existência de agregados participando dos processos radiativos nos filmes finos poliméricos podem ocasionar um aumento de emissão no pico 0-0 com a temperatura e/ou um aumento no pico 0-1, dependendo do tipo de agregado (Agregado tipo J ou Agregado tipo H) que o filme apresenta⁽⁷⁶⁾. A existência dessas espécies participando dos processos emissivos podem ser comprovadas a partir de medidas de espectroscopia confocal de fluorescência determinando o tempo de decaimento das espécies. Longos tempos de decaimento são característicos de agregados como evidência de processos transferência de energia dos estados puramente eletrônicos (espécie isolada) para os estados criados pelas interações entre-cadeias. A partir de medidas de espectroscopia confocal realizadas em amostras a temperatura ambiente, foi possível comprovar esse aumento no decaimento em função do estiramento dos filmes finos.

As medidas apresentadas a seguir, são medidas obtidas pelo Canal 02 (ver Procedimentos Experimentais) relativo à detecção para comprimentos de onda abaixo de 490 nm. Na Figura 05.34 a) – e) estão representados as curvas de decaimento. Podemos observar claramente que o decaimento é bi-exponencial, reforçando o modelo de que estão presentes duas espécies emissoras responsáveis pelo espectro da fotoluminescência. Na Tabela 05.4, estão os dados referentes ao tempo de decaimento da espécie isolada (τ_1) e o tempo de decaimento da espécie agregada (τ_2) em função do estiramento. Podemos observar uma diminuição no tempo de decaimento para ambas as espécies, caracterizando uma mudança na dinâmica do éxciton dentro da cadeia polimérica. Como o estiramento provoca um aumento no comprimento de conjugação efetivo dos segmentos moleculares a probabilidade de emissão aumenta devido à diminuição da energia que separa os estados eletrônicos excitado e fundamental.

Figura 05.34: Curvas de decaimento em função do estiramento. Em a) filmes não estirados, b) $L = 1,25 L_0$, c) $L = 1,50L_0$, d) $L = 1,75 L_0$ e em e) $L = 2L_0$.

Podemos quantificar o aumento na dinâmica do éxciton a partir da taxa de decaimento, dado por

$$k = \sum_i \frac{1}{\tau_i} \quad (05.08)$$

onde τ_i são os tempos de decaimento de processos unimoleculares e bimoleculares via processos radiativos (fluorescência e fosforescência) e não radiativos, tais como quenching, cruzamento entre sistema, conversão interna e relaxação vibracional que possam estar presente. Considerando apenas os processos radiativos dos estados agregado e isolado podemos observar uma maior taxa de decaimento do estado

excitado para o estado fundamental através da diminuição dos tempos de decaimento, corroborando com a ideia de o estiramento aumentar o comprimento de conjugação efetivo do segmento molecular.

Tabela 05.4: Tempo de decaimento das espécies isolada e agregada obtido a partir de medidas de espectroscopia confocal

Estiramento	Dcaimento Isolado (τ_1)	Dcaimento Agregado (τ_2)
L_0	0,379 ns	3,823 ns
1,25 L_0	0,339 ns	2,002 ns
1,5 L_0	0,339 ns	2,350 ns
1,75 L_0	0,349 ns	2,307 ns
2 L_0	0,297 ns	1,975 ns

Ainda, podemos correlacionar o decaimento com a anisotropia de emissão apresentado na Figura 05.33 e o fator de Huang-Rhys obtido a partir da análise de Franck-Condon. Para pouca anisotropia ($r \rightarrow 0$; amostra não estirada) o éxciton possui um maior tempo de decaimento decorrente de processos não radiativos (conversão interna) e radiativos (fluorescência). Como o fator de Huang-Rhys é visto como a energia perdido para a rede, podemos associa-lo à conversão interna uma vez que esta depende exclusivamente da diferença energética entre os estados excitado e fundamental ($\Delta E_{0,0} = E_0^1 - E_0^0$; diferença entre os estados zero vibracional dos estados eletrônicos excitado e fundamental). Logo quanto maior o fator de Huang-Rhys, maior será a diferença energética e, portanto maior a contribuição da conversão interna nos processos de decaimento. E de acordo com a eq.05.08, maior o tempo de decaimento. Para filmes estirados, vemos um menor tempo de decaimento devido ao aumento na taxa de decaimento não radiativo relacionado à conversão interna como consequência do reordenamento molecular aumentando o comprimento de conjugação efetivo da cadeia (como demonstrado pelo decréscimo dos parâmetros de Huang-Rhys).

6 Conclusões

No presente estudo, procuramos relacionar o efeito do reordenamento molecular ocasionado pelo processo de estiramento nos filmes finos de poli(9,9-dioctilfluorenil-2-7-diil) com suas propriedades fotofísicas através de medidas de absorção e fotoluminescência estacionária.

Medidas de absorção nos forneceram evidências de que ocorre um reordenamento molecular ao longo do eixo de estiramento dos filmes finos sendo possível aferirmos uma diminuição no comprimento de conjugação efetivo dos segmentos moleculares ao longo da direção perpendicular ao eixo de estiramento. A quebra de conjugação em cadeias poliméricas pode ser causada por torções na cadeia, sendo basicamente de dois tipos: inversões abruptas^(77,78) e/ou de desordem conformacionais⁽⁷⁹⁾. As do tipo desordem conformacionais produz torções ao longo da cadeia polimérica tornando os elétrons localizados em pequenas extensões, comprometendo a formação de uma cadeia polimérica perfeitamente conjugada onde o elétron possa estar deslocalizado, ou seja, onde sua função de onda possa ser estendida ao longo de toda cadeia. As inversões abruptas, por outro lado, produzem torções angulares não permitindo a correlação entre os elétrons ao longo da cadeia polimérica, devido prioritariamente, pela perda de coerência entre a sobreposição dos orbitais moleculares p_z .

O estiramento diminui os efeitos da quebra de conjugação por desordem conformacional, alinhando os momentos de dipolo ao longo do eixo de estiramento e aumentando o comprimento de conjugação efetiva, ou seja, o estiramento causa uma deslocalização eletrônica como consequência da diminuição da quebra de conjugação ocasionada por torções na cadeia. Assim, o comprimento de conjugação efetivo ao longo do eixo perpendicular diminui ocasionando um *blueshift* e uma queda na intensidade de absorção como resultado do menor número de momentos de dipolo (ou da projeção dos momentos ao longo do eixo perpendicular). Em contrapartida, o espectro de absorção na paralela não apresenta um *red-shift* acompanhando o aumento da conjugação ao longo do eixo de estiramento, pois ao longo desse eixo o comprimento de conjugação efetivo já se encontra no estado de mais baixa energia⁽⁷²⁾.

Aferindo ainda sobre o comprimento de conjugação efetivo em função do estiramento, podemos observar através do parâmetro de Huang-Rhys (S) um decréscimo em sua intensidade com o aumento da taxa de estiramento. Como já mencionado, o parâmetro de Huang-Rhys nos fornece uma medida quantitativa da energia dissipada durante uma transição do estado fundamental para o estado excitado, ou seja, quanto maior o parâmetro S maior a energia que separa os

estados eletrônicos fundamental e excitado, e consequentemente menor o comprimento de conjugação. A partir das medidas da fotoluminescência dependente da temperatura, pudemos observar para baixas temperaturas ($T = 140\text{K}$) um decréscimo no parâmetro S (relacionado à espécie isolada do espectro de fotoluminescência) quando comparado para as amostras com diferentes estiramentos. Para a amostra não estirada, obtivemos $S_{ISO}^{L_0}|_{140\text{K}} = 0,40$ e para a amostra com a maior taxa de estiramento $S_{ISO}^{2L_0}|_{140\text{K}} = 0,19$, indicando um aumento no comprimento de conjugação efetivo do segmento molecular. Esse aumento favorece a emissão da espécie isolada para temperaturas $T < 270\text{ K}$ em detrimento da espécie agregada.

A dependência espectral da fotoluminescência com a temperatura deve ser analisada como resultado entre os processos de emissão da parte molecular dos segmentos isolados concomitante com a emissão da parte molecular das cadeias interagentes, nominalmente os agregados. A existência da interação entre as cadeias produz novos estados energéticos de mais baixa energia responsáveis predominantemente pelo aparecimento do pico 0-2 no espectro da PL. A partir de medidas de transmitância FT-IR determinamos os fônons ativos de nosso material que participam dos processos de excitação/emissão rotulando um fônon efetivo em $\omega_v = 710\text{ cm}^{-1}$ como o fônon responsável pelo espectro da parte isolada e dois fônons que corresponde aos grupos laterais do PFO ($\omega_v = 1.250\text{ cm}^{-1}$ e $\omega_v = 1.400\text{ cm}^{-1}$) correspondendo aos fônons responsáveis pela parte agregada. A baixas temperaturas, temos uma predominância do pico 0-0 para todos os tipos de amostras (não estiradas e estiradas). Podemos compreender o espectro em vista da dinâmica molecular que envolve o PFO. À baixa temperatura ($T = 140\text{ K}$) o PFO encontra-se numa fase induzida pelo solvente, chamada de fase β caracterizada pelo empacotamento planar dos anéis aromáticos e consequentemente uma baixa dinâmica rotacional das cadeias laterais, onde dizemos que estas estão “congeladas”. Nessa temperatura a interação entre as cadeias, promediadas pelas cadeias laterais, são reduzidas e a distância entre os planos dos anéis aromáticos aumentam, favorecendo a emissão do éxciton dentro da cadeia. Ao passo que aumentamos a temperatura, as distâncias dos planos aromáticos diminuem e as cadeias laterais começam a aumentar sua dinâmica rotacional⁽⁸⁰⁾, favorecendo a espécie agregada. Com o aumento da temperatura e, sobretudo, acima da temperatura de transição β , estipulada em $T \sim 270\text{ K}$, podemos constatar uma possível transferência de energia da parte isolada para a parte agregada (*redshift* nos espectros da espécie isolada e *blue-shift* da espécie agregada nos espectros mostrados em Figura 05.11 a) e b), Figura 05.16 a) e b), Figura 05.19 a) e b), Figura 05.23 a) e b) e Figura 05.27 a) e b)) onde, após a transferência de energia para o estado degenerado formado pela interação entre as cadeias, o éxciton decai para o estado fundamental seguido de uma relaxação vibracional (processo não radiativo) decaindo para o estado de mais baixa energia do estado fundamental. O processo de relaxação não radiativa diminui a intensidade do espectro da PL uma vez que o éxciton perde energia para os fônons da rede, como mostra a Figura 06.1 abaixo para amostras com estiramento $L = 2L_0$.

Figura 06.1: Espectros de fotoluminescência para filmes estirados ($L = 2L_0$) para diferentes temperaturas. O aumento da temperatura ocasiona uma diminuição na intensidade dos picos 0-0 e 0-1.

O ajuste do espectro da PL a partir da teoria de Franck-Condon nos possibilitou a determinação da temperatura de relaxação da fase β do material a partir de uma medida indireta. Ao rotularmos a energia de um fônon em $\omega_v = 1.250 \text{ cm}^{-1}$ correspondente aos modos de vibração das cadeias laterais⁽⁸¹⁾ ao espectro da espécie agregada, observamos um aumento linear com a temperatura na energia $\Delta\varepsilon$ para temperaturas acima de $T = 270 \text{ K}$. Como a transição β é caracterizada pelo aumento da dinâmica rotacional da cadeia lateral podemos associar o aumento de $\Delta\varepsilon$ como sendo a energia transferida à espécie agregada e dissipada sob a forma de relaxação vibracional devido o aumento da interação entre as cadeias, uma vez que o aumento de $\Delta\varepsilon$ ocasiona a sobreposição das replicas vibracionais de acordo com a progressão vibrônica de Franck-Condon, como pode ser visto na Figura 06.2. Não observamos nenhuma mudança no comportamento energético para o fônon ativo em 1.400 cm^{-1} uma vez que este se relacionado com o anel benzênico presente na cadeia lateral. Muito provavelmente poderia ser observado um aumento nos valores energéticos desse fônon ativo para temperaturas acima de $370 - 390 \text{ K}$ que corresponde a transição α do material caracterizado pelo aumento na dinâmica da cadeia principal do PFO.

Figura 06.2: Alargamento do espectro de emissão do agregado correspondendo à $\omega_v = 1.250 \text{ cm}^{-1}$. O aumento da temperatura favorece a dinâmica rotacional das cadeias laterais resultando numa maior interação entre as cadeias.

Na temperatura de relaxação β , observa-se ainda um aumento na intensidade do parâmetro de Huang-Rhys (S) relacionado ao fônon em $\omega_v = 1.250 \text{ cm}^{-1}$. Como mencionado, podemos associar o parâmetro S ao comprimento de conjugação efetivo do segmento molecular. Logo, a partir de $T = 270 \text{ K}$ o aumento na dinâmica rotacional da cadeia lateral concomitante com a aproximação dos planos que contêm os anéis aromáticos pode resultar no favorecimento das espécies agregadas diminuindo o comprimento de conjugação efetivo do segmento molecular como resultado da interação entre as cadeias. Esse resultado pode ainda ser analisado em vista da anisotropia de fluorescência como mostra a Figura 05.33 a) – e) do Capítulo 05.

Como brevemente comentado no capítulo anterior, observa-se uma fraca dependência na anisotropia de fluorescência (Figura 05.33) com a temperatura para o intervalo de $140 \text{ K} - 330 \text{ K}$, porém fortemente dependente do grau de estiramento dos filmes finos. O aumento da anisotropia para temperaturas acima de 340 K está relacionado há um início de processo de transição de fase estrutural no PFO. Assim quando a amostra sofre essa mudança de fase, os segmentos tendem a se reordenarem ocasionando um aumento na anisotropia e, como vemos através dos parâmetros de Stokes, um aumento na emissão de luz linearmente polarizada ao longo da direção de estiramento. Assim, o processo de estiramento pode ser visualizado como uma tensão interna nos segmentos moleculares do nosso material que concomitantemente ao aumento da temperatura facilita o ordenamento desses segmentos durante o processo de transição de fase. De acordo com G.C. Faria⁽⁸²⁾, existem duas fases cristalinas bem distintas no PFO: uma fase β ($130\text{K} - 350\text{K}$) metaestável e uma fase α ($360\text{K} - 420\text{K}$) estável.

A fase β é considerada uma fase metaestável induzida pelo solvente, onde existe um empacotamento planar dos anéis aromáticos. Nesta fase, o distanciamento entre os planos dos anéis aromáticos aumentam com a diminuição da temperatura favorecendo a emissão das espécies dentro da cadeia (éxciton), ou seja, a emissão devido aos agregados entre cadeias é desfavorecido com o afastamento dos planos quem contém os anéis aromáticos. Na fase α os segmentos moleculares possuem um empacotamento do tipo helicoidal, onde o aumento da

temperatura provoca uma aproximação cada vez maior dos planos dos anéis aromáticos dos diferentes segmentos, facilitando a formação de espécies entre cadeias, nominalmente agregados. Como o material sofre um processo de transição para uma fase mais ordenada (acima de 340K), podemos comprovar o aumento da anisotropia de fluorescência e como mostrado pelos parâmetros de Stokes, um aumento na emissão de luz linearmente polarizada (ver Tabelas 05.1-3).

Como consequência do ordenamento molecular pelo estiramento, o processo de relaxação com a subsequente emissão de luz nesses materiais conduziu a uma emissão altamente polarizada que pôde ser caracterizado através dos parâmetros de Stokes. Como resultado desse reordenamento molecular, podemos observar que os segmentos de menores conjugações (mais energéticos) favorecem a transferência de energia para estados menos energéticos (maiores conjugação) ocasionando a emissão de luz linearmente polarizada paralela à direção de estiramento. Isso se torna evidente para as amostras excitadas com luz perpendicularmente polarizadas em relação ao estiramento, onde a emissão de luz é predominantemente paralela ($S_1 > 0$). Nesse caso, temos uma excitação dos momentos de dipolos alinhados na direção perpendicular ao estiramento do filme (ou em direções intermediárias) ocorrendo uma transferência de energia para os momentos de dipolo paralelos a direção de estiramento, ocasionando a emissão de luz linearmente polarizada na direção paralela ao estiramento do filme.

Sucintamente podemos concluir que o reordenamento dos segmentos moleculares nos filmes finos de poli(9,9-dioctilfluorenil-2-7-diil) aumenta a anisotropia de emissão luminescente resultando em um estado preferencial de polarização de emissão. O reordenamento molecular favorece o aumento do comprimento de conjugação efetivo ao longo da direção de estiramento, sendo um indicativo da queda de intensidade na absorbância perpendicular ao estiramento. A queda na intensidade dos fatores de Huang-Rhys com o estiramento pôde ser associada com o aumento do comprimento de conjugação efetivo e mostrou ser possível a explicação do alargamento do espectro de fotoluminescência a altas temperaturas como uma contribuição da espécie agregada.

Como perspectivas futuras na continuidade do trabalho, será realizado medidas de raio-x, rasante a superfície do filme objetivando um estudo quantitativo da mudança na estrutura morfológica do material ocasionado pelo estiramento dos filmes. Ainda, através de técnicas de alinhamento de filmes finos, pretendemos caracterizar os estados de emissão de PLED fabricados com PFO como material emissor.

Referência

- 01) HEEGER, A. J. et al, *Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene (CH)_x*, **J. Chem Soc., Chem. Communication**, v.16,p. 578-580, 1977.
- 02) SANTOS, L. F. et al, *Transition from Dispersive to Non-Dispersive Transport of Holes in Poly(2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylene vinylene) Light-Emitting Diodes Investigated by Time Flight Measurements*, **Thin Solid Films**, v.515, p.8034-8039, 2007.
- 03) MACDIARMID, A. G., "Synthetic Metals": A Novel Role for Organic Polymers, **Ang. Chem. Int. Edition**, v.40, p.2581-2590, 2001.
- 04) BLYTHE, T. and BLOOR, D., *Electrical Properties of Polymers*, **Cambridge University Press**, 2ed., 2005.
- 05) ARKHIPOV, V. I., EMELIANOVA, E. V., TAK, Y.H. and BÄSSLER, H., *Charge Injection Into Light-Emitting Diodes: Theory and Experiment*, **J. App. Phys.**, v.84, p.848-857, 1998.
- 06) ARKHIPOV, V. I., EMELIANOVA, E. V. and BÄSSLER, H., Hot Excitons Dissociation in a Conjugated Polymer, **Phys. Rev. Lett.**, v.82, p.1321-1324, 1999.
- 07) JENEKHE, A., et al, *Electron Transport Materials of Organic Light-Emitting Diodes*, **Chem. Mater.**, v.16, p.4556-4573, 2004.
- 08) GREENHAM, N. C., PENG, X. G. and ALIVISATOS, A. P., *Charge Separation and Transport in Conjugated Polymer/Semiconductor-Nanocrystal Composites Studied by Photoluminescence Quenching and Photoconductive*, **Phys. Rev. B**, v.54, p.17628-17637, 1996.
- 09) FRIEND, R.H., et al, *Electroluminescence in Conjugated Polymers*, **Nature**, v.397, p.121-128, 1999.
- 10) FRIEND, R. H., et al, *Measurement of Absolute Photoluminescence Quantum Efficiencies in Conjugated Polymer*, **Chem. Phys. Lett.**, v.241, p.89-86, 1995.
- 11) STAMPLF, J., TASCH, S., LEISING, G. and SCHERF, U., *Quantum Efficiencies of Electroluminescence of PPV*, **Synth. Metals**, v.71, p.2125-2128.
- 12) WHITEHEAD, K. S., et al, *Interplay of Physical Structure and Photophysics for a Liquid Crystalline Polyfluorene*, **Macromolecules**, v.32, p.5810-5817, 1999.
- 13) BRADLEY, D. D. C., et al, *Exciton Migration in Beta-Phase Poly(9,9-dioctylfluorene)*, **Phys. Rev. B**, v.67, p.195333-195344, 2003.

- 14) SARICIFTI, N. S., HEEGER, A. J., SMILOWITZ, L. and WUDL, F., *Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene*, **Science**, v.258, p.1474-1476, 1992.
- 15) BRÉDAS, J.L., BELJONNE, D., COROPCEANU, V. and CORNIL, J., *Charge-Transfer and Energy-Transfer in π -Conjugated Oligomers and Polymers: A Molecular Picture*, **Chem. Rev.**, v. 104, p.4971-5004, 2004.
- 16) WANG, S., GAYLOR, B. S. and BAZAN, G. C., *Fluorescein provides a resonance gate for FRET from Conjugated Polymers to DNA Intercalated Dyes*, **J. Am. Chem. Soc.**, v. 126, p.5446-5451, 2004.
- 17) HEEGER, A.J., et al, *Polymer Light-Emitting Electrochemical Cells*, **Science**, v.269, p.1086-1088, 1995.
- 18) SIRRINGHAUS, H., TESSLER, N. and FRIEND, R. H., *Integrated Optoelectronic Devices Based on Conjugated Polymers*, **Science**, v.280, p.1741-1744, 1998.
- 19) FRIEND, R. H., et al, *General Observation for n-Type Field-Effect Behaviour in Organic Semiconductors*, **Nature**, v.434, p.194-199, 2005.
- 20) CAO, Y., et al, *Enhanced Power-Conversion Efficiency in Polymer Solar Cells Using an Inverted Device Structure*, **Nat. Photon.**, v.6, p.591-595, 2012.
- 21) LIU, B. and BAZAN, C. G., *Homogeneous Fluorescence-Based DNA Detection With Water-Soluble Conjugated Polymers*, **Chem. Mat.**, v.16, p.4467-4476, 2004.
- 22) JORGENSEN, M., NORRMAN, K. and KREBS, F., *Stability/Degradation of Polymer Solar Cells*, **S. En. Mat. And S. Cells**, v.92, p.686-714, 2008.
- 23) BLIZNYUK, V.N. and CARTER, S. A., *Electrical and Photoinduced Degradation of Polyfluorene Based Films and Light-Emitting Devices*, **Macromolecules**, v.32, pp.361-369, 1999.
- 24) BLOSSEY, D. F., *Wannier Exciton in an Electric Field. Optical Absorption by Bound and Continuum States*, **Phys. Rev.B**, v.2, p.3976-3990, 1970.
- 25) FIDDER, H., TERPSTRA, J. and WIERSMA, D. A., *Dynamics of Frenkel Excitons in Disordered Molecular Aggregates*, **J. Chem. Phys.**, v.94, p.6895-6908, 1991.
- 26) BRADLEY, D. D. C., *Conjugated Polymer Electroluminescence*, **Synth. Metals**, v.54, p.401-415, 1993.
- 27) FORSTER, T. H., *Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz*, **Ann. Phys.**, v.2, p.55, 1948.
- 28) HOLMES, A. B., et al, *Triplet Energy Back Transfer in Conjugated Polymers With Pendant Phosphorescence Iridium Complexes*, **J. Am. Chem. Soc.**, v.128, p.6647-6656, 2006.

- 29) MISAKI, M., et al, *Formation of Single-Crystal Like PFO Thin Film by the Friction Transfer Technique With Subsequent Thermal Treatment*, **Macromolecules**, v.37, p.6926-6931, 2004.
- 30) BRADLEY, D. D. C., et al, *Polarized Emission From Liquid Crystal Polymers*, **Synth. Metals**, v.111, p.181-185, 2000.
- 31) SIEINICKI, K., *Directed energy-Transfer in Langmuir-Blodgett Multilayers With Asymmetrical Forward and Reverse Transfer Rates and Energy Migration*, **J. Chem. Phys.**, v.94, p.617-622, 1991.
- 32) REPPY, M. G. P., et al, *Alignment of Liquid Crystalline Polyfluorene Films by an Optically Aligned Polymer Layer*, **Jap. J. App. Phys.**, v.45, p.L33-L35, 2006.
- 33) ISHIHARA, S., *How Far Has the Molecular Alignment of Liquid Crystals Has Been Elucidated?*, **J. Display Tech.**, v.1, p.30-40, 2005.
- 34) MARLETTA, A., GONÇALVES, V. C. and BALOGH, D. T., *Effect of Temperature on Emission of MEH-PPV/PS Solid-State Solution*, **J. Lumines.**, v.116, p.87-93, 2005.
- 35) COLLET, E., *Polarized Light: Fundamentals and Applications*, **Marcel Dekker Inc.**, New York, Basel, Hong Kong, 1993.
- 36) THERÉZIO, E.M et al, *Thickness and Annealing Temperature Effects on the Optical Properties an Surface Morphology of LBL PPV Dodecylbenzenesulfonate Films*, **J. Pol. Sci. B**, J. Polym. Sci. B, v.49, p.206-213, 2011.
- 37) PEIERLS, R., *Über die Existenz Stationärer Zustände*, **Zeist. Phys.**, v.58, p.59-62, 1929.
- 38) BREDAS, J. L., et al, *Influence of Ring-Torsion Dimerization on the Band Gap of Aromatic Conjugated Polymers*, **Phys. Rev. A**, v.44, p.6002-6010, 1991.
- 39) SURJAN, P. R., *Impurity-Induced Tetramerization in Peierls-Distorted Polymers – Reducing the Band-Gap*, **Sol. Stat. Comm.**, v.77, p.875-877.
- 40) BAKER, K. N., et al, *Crystal-Structures, Phase Transitions and Energy Calculations of Poly(p-phenylene) Oligomers*, **Polymer**, v.34, p.1571-1587, 1993.
- 41) MEIER, H., STALMACH, U. and KOLSHORN, H., *Effective Conjugation Length and UV/VIS Spectra of Oligomers*, **Acta Pol.**, v.48, p.379-384, 1997.
- 42) WILLIAMS, F. E., *An Absolute Theory of Solid-State Luminescence*, **J. Chem. Phys.**, v.19, p.457-467, 1951.
- 43) HUANG, K. and RHYS, A., *Theory of Light Absorption and Non-Radiative Transitions in F-Centres*, **Proc. Roy. Soc. London, Series A**, v.204, p.406-423, 1950.

- 44) GIRIFALCO, L. A. and WEIZER, V. G., *Application of the Morse Potential Function to Cubic Metals*, **Phys. Rev. B**, v.114, p.687-690, 1959.
- 45) ATKINS, P. W., *Physical Chemistry*, **Oxford University Press**, 1990.
- 46) COHEN-TANNOUDJI, C., DIU, B. and LALOË, F., *Quantum Mechanics*, **John Wiley & Sons. Inc.**, Vol.II, Paris, França, 1997.
- 47) SAKURAI, J. J., *Advanced Quantum Mechanics*, **Addison-Wesley Publ. Co., Inc.**, New York, Estados Unidos, 1967.
- 48) HAKEN, H. and WOLF, H. C., *Molecular Physics and Elements of Quantum Chemistry*, **Springer**, ed. 2, 2004.
- 49) FOX, M., *Optical Properties of Solids*, **Oxford University Press**, 2001.
- 50) LIN, S. H., *Band Shape of the Circular Dichroism*, **J. Chem. Phys.**, v.55, p.3546-3554, 1971.
- 51) KEIL, T. H., *Shapes Impurity Absorption Band in Solids*, **Phys. Rev. B**, v.55, p.601-617, 1965.
- 52) HEEGER, A. J., *Conjugated Polymers: the Interconnection of Chemical and Electronic Structure*, **Oxford Science Publications**, New York, 1993.
- 53) KARABUNARLIEV, S. et al, *Rigorous Franck-Condon Absorption and Emission Spectra of Conjugated Oligomers From Quantum Chemistry*, **J. Chem. Phys.**, v.113, p.11372, 2000.
- 54) YALIRAKI, S. N. and SILBEY, R. J., *Conformation Disorder of Conjugated Polymers: Implications for Optical Properties*, **J. Chem. Phys.**, v.104, p.1245, 1996.
- 55) BORGES, C. A. M., *Processos Radiativos e Não Radiativos em Polímeros Conjugados Emissores de Luz*, Dissertação apresentada ao **IFSC/USP**, 2001.
- 56) FRIEND, R. H. et al, *Photoluminescence of Poly(p-phenylenevinylene)-Silica nanocomposites: Evidence for dual emission by Franck-Condon analysis*, **J. Chem. Phys.**, v.115, p.2709-2720, 2001.
- 57) SHCWARTZ, B. J., *Conjugated Polymer as molecular Materials: How Chain Conformation and Film Morphology Influence Energy Transfer and Interchain Interactions*, **Ann. Rev. Phys. Chem.**, v.54, p.142-172, 2003.
- 58) LEE, T. W. et al, *Efficient Photoluminescence and Electroluminescence from environmentally Stable Polymer/Clay Nanocomposites*, **Chem. Mat.**, v.13, p.2217-2222, 2001.
- 59) SPANO, F. C. et al, *Role of Intermolecular Coupling in the Photophysics of Disordered Organic Semiconductors: Aggregate Emission in Regioregular*

Polythiophene, **Phy. Rev. Lett.**, v.98, p.206406-206410, 2007.

60) GIER SCHNER, J., EGELHAAF, H. J. and OELKRUG D., *Absorption, Fluorescence and Light Scattering of Oligothiophenes and Oliophenylenevinylene nanoaggregates*, **Synth. Metals**, v.84, p.529-530, 1997.

61) JENEKHE, S. A., and OSAHENI, J. A., *Excimers and Exciplexes of Conjugated Polymers*, **Science**, v.265, p.765-768, 1994.

62) TRETIAK, S. et al, *Interchain Electronic Excitation in Poly(phenylenenivylene) (PPV) Aggregates*, **J. Phys. Chem. B**, v.104, p.7029-7037, 2000.

63) McRAE, E. G. and KASHA, M., *Enhancement of Phosphorescence Ability Upon Aggregation of dye Molecules*, **J. Chem. Phys.**, v.28, p.721-723, 1958

64) SAAVEDRA, S. S., et al, *Dipole Orientation distributions in Langmuir-Blodgett Films by Planar Waveguide Linear Dichroism and Fluorescence Anisotropy*, **J. Phys. Chem.**, v.100, p.775-784, 1996.

65) YANAGI, H., and OKAMOTO, S., *Orientation-Controlled Organic Electroluminescence of p-Sexiphenil Films*, **App. Phys. Lett.**, v.71, p.2563-2566, 1997.

66) TOKUHISA, H. ERA, M., and TSUTSUI, T., *Polarized Electroluminescence From Smectic Mesophase*, **App. Phys. Lett.**, v.72, p.2639-2641, 1998.

67) GRIFFITHS, D. J., *Introduction to Electrodynamics*, **Prentice Hall**, Englewood Cliffs, 1999.

68) BORN, M., and WOLF, E., *Principles of Optics Electromagnetics Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light*, **Pergamon Press**, New York, 1980.

69) FRANK, C. W., et al, *Structure in Thin and Ultrathin Spin-Cast Polymer Films*, **Science**, v.273, p.912-915, 1996.

70) BORNSIDE, D. E., MACOSKO, C. W., and SCRIVEN, L. E., *On the Modeling of Spin Coating*, **J. Imag. Tech.**, v.13, p.122-130, 1987.

71) HIBBS, A. R., *Confocal Microscopy for Biologists*, Melbourne, Australia, **Springer**, 2004.

72) PIREAUX, J. J., and CAUDANO, R., *Experimental Picture of the Band Formation in a Solid*, **Am. J. Phys.**, v.52, p.821-826, 1984.

73) LAKOWICZ, J.R., *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, **Academic Press**: New York, 1999.

74) FARIA, G. C., *Structure and Dynamics of F8BT and Correlations with its Electrical Properties*, Tese de Doutorado apresentado ao **IFSC/USP**, 2011.

- 75) O'NEIL, L., and BYRNE, H.J., *Structure-Property Relationships for Electron-Vibrational Coupling in Conjugated Organic Oligomeric Systems*, **J. Phys. Chem. B**, v.109, p.12685-12690, 2005.
- 76) SPANO, F. C., *The Spectral Signatures of Frenkel Polarons in H- and J-Aggregates*, **Acc. Chem. Research**, v.43, p.429-439, 2009.
- 77) YALIRAKI, S. N., and SILBEY, R. J., *Conformation Disorder of Conjugated Polymers: Implications for Optical Properties*, **J. Chem. Phys.**, v.104, p.1245-1253, 1996.
- 78) KOHLER, B. E., and SAMUEL, I. D. W., *Experimental Determination of Conjugation Lengths in Long Polyene Chains*, **J. Chem. Phys.**, v.103, p.6248-6252, 1995.
- 79) ROSSI, G., CHANCE, R. R., and SILBEY, R., *Conformation Disorder in Conjugated Polymers*, **J. Chem. Phys.**, v.90, p.7594-7601, 1989.
- 80) FARIA, G. C., *Estudo da Estrutura e Dinâmica Molecular em Filmes de Polifluorenos e Correlações com a Fotoluminescência*, Dissertação apresentada ao **IFSC/USP**, 2008.
- 81) SILVERSTEIN, R. M., *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, **LTC**, Rio de Janeiro, 2006.
- 82) FARIA, G. C. et al, *A Multitechnique Study of Structure and Dynamics of Polyfluorene Cast Films and the Influence on Their Properties*, **J. Phys. Chem. B**, v.113, p.11403-11413, 2009.
- 83) SOTOMAYOR, M. D. P. T. et al, *Aplicações e Avanços da Espectroscopia de Luminescência em análises Farmacêuticas*, **Quim. Nova**, v.31, p.1755-1774, 2008.
- 84) HENDERSON, B. and IMBUSCH, G. F., *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, **Clarendon Press**, Oxford, 1989.

ANEXO 01

Apresentação dos espectros de fotoluminescência em função da temperatura para diferentes graus de estiramento. O espectro foi coletado a partir da excitação de luz polarizada perpendicularmente ao eixo de estiramento do filme.

Amostra não estirada.

Figura A01.01: Espectro fotoluminescente em função da temperatura para excitação perpendicular a direção de estiramento. Amostra não estirada.

Amostra estirada $L = 1,25L_0$.

Figura A01.02: Espectro fotoluminescente em função da temperatura para excitação perpendicular a direção de estiramento. Amostra com estiramento $L = 1,25L_0$.

Amostra estirada $L = 1,5L_0$.

Figura A01.03: Espectro fotoluminescente em função da temperatura para excitação perpendicular a direção de estiramento. Amostra com estiramento $L = 1,5L_0$.

Amostra estirada $L = 1,75L_0$

Figura A01.04: Espectro fotoluminescente em função da temperatura para excitação perpendicular a direção de estiramento. Amostra com estiramento $L = 1,75L_0$.

Amostra estirada $L = 2L_0$.

Figura A01.05: Espectro fotoluminescente em função da temperatura para excitação perpendicular a direção de estiramento. Amostra com estiramento $L = 2L_0$.

ANEXO 02

Nesta seção serão apresentados os ajustes do espectro da fotoluminescência dependente da temperatura. Os apresentados representam os dados para todos os estiramentos estudados no trabalho para a faixa de temperatura de 140 K – 340 K.

Amostra não estirada

e)

f)

g)

h)

i)

j)

k)

l)

m)

n)

o)

p)

Figura A02.01: Ajuste do espectro de fotoluminescência para temperaturas de 140K – 340 K para filme não estirado

Amostra estirada $L = 1,25L_0$.

a)

b)

c)

d)

e)

f)

g)

h)

i)

j)

k)

l)

m)

n)

o)

p)

q)

r)

Figura A02.02: Ajuste do espectro de fotoluminescência para temperaturas de 140K – 340 K para filme com estiramento $L = 1,25L_0$.

Amostra estirada $L = 1,5L_0$.

c)

d)

e)

f)

g)

h)

o)

p)

q)

r)

s)

t)

u)

Figura A02.03: Ajuste do espectro de fotoluminescência para temperaturas de 140K – 340 K para filme com estiramento $L = 1,5L_0$.

Amostras estiradas $L = 1,75L_0$.

a)

b)

c)

d)

e)

f)

g)

h)

i)

j)

k)

l)

m)

n)

o)

p)

Figura A02.04: Ajuste do espectro de fotoluminescência para temperaturas de 140K – 340 K para filme com estiramento $L = 1,75L_0$.

Amostra estirada $L = 2L_0$.

g)

h)

i)

j)

k)

l)

m)

n)

o)

p)

q)

r)

s)

t)

u)

Figura A02.05: Ajuste do espectro de fotoluminescência para temperaturas de 140K – 340 K para filme com estiramento $L = 2L_0$.

Anexo 03

Nesta seção serão apresentados alguns resultados obtidos através da técnica de elipsometria que nos capacitou a determinar os estados de polarização da luz emitida pelos filmes finos estirados e não estirados de PFO. Iremos apresentar os resultados da análise feita para os picos de emissão 0-0 e 0-1 para todos os estiramentos com excitação paralela e perpendicular ao estiramento para as temperaturas de 140 K, 270 K, 300 K, e 370 K. Iremos apresentar também as tabelas contendo os parâmetros de Stokes calculados para toda a faixa de temperatura.

Pico 0-0

Excitação Paralela

Amostra não estirada

Figura A03.01: Curvas da fotoluminescência integrada para as temperaturas de 140 K, 270 K, 300 K e 370 K com excitação de luz polarizada paralelamente ao estiramento do filme. Amostra não estirada.

Amostra estirada $L = 1,25L_0$

Figura A03.02: Curvas da fotoluminescência integrada para as temperaturas de 140 K, 270 K, 300 K e 370 K com excitação de luz polarizada paralelamente ao estiramento do filme. Amostra com estiramento $L = 1,25L_0$.

Amostra estirada $L = 1,5L_0$

Figura A03.03: Curvas da fotoluminescência integrada para as temperaturas de 140 K, 270 K, 300 K e 370 K com excitação de luz polarizada paralelamente ao estiramento do filme. Amostra com estiramento $L = 1,5L_0$.

Amostra estirada $L = 1,75L_0$

Figura A03.04: Curvas da fotoluminescência integrada para as temperaturas de 140 K, 270 K, 300 K e 370 K com excitação de luz polarizada paralelamente ao estiramento do filme. Amostra com estiramento $L = 1,75L_0$.

Amostra estirada $L = 2L_0$

Figura A03.05: Curvas da fotoluminescência integrada para as temperaturas de 140 K, 270 K, 300 K e 370 K com excitação de luz polarizada paralelamente ao estiramento do filme. Amostra com estiramento $L = 2L_0$.

Excitação Perpendicular

Amostra não estirada

Figura A03.06: Curvas da fotoluminescência integrada para as temperaturas de 140 K, 270 K, 300 K e 370 K com excitação de luz polarizada perpendicular ao estiramento do filme. Amostra não estirada.

Amostra estirada $L = 1,25L_0$

Figura A03.07: Curvas da fotoluminescência integrada para as temperaturas de 140 K, 270 K, 300 K e 370 K com excitação de luz polarizada perpendicular ao estiramento do filme. Amostra com estiramento $L = 1,25L_0$.

Amostra estirada $L = 1,50L_0$

Figura A03.08: Curvas da fotoluminescência integrada para as temperaturas de 140 K, 270 K, 300 K e 370 K com excitação de luz polarizada perpendicular ao estiramento do filme. Amostra com estiramento $L = 1,5L_0$.

Amostra estirada $L = 1,75L_0$

Figura A03.09: Curvas da fotoluminescência integrada para as temperaturas de 140 K, 270 K, 300 K e 370 K com excitação de luz polarizada perpendicular ao estiramento do filme. Amostra com estiramento $L = 1,75L_0$.

Amostra estirada $L = 2L_0$

Figura A03.10: Curvas da fotoluminescência integrada para as temperaturas de 140 K, 270 K, 300 K e 370 K com excitação de luz polarizada perpendicular ao estiramento do filme. Amostra com estiramento $L = 2L_0$.

PICO O-1

Excitação Paralela

Amostra não estirada

Figura A03.11: Curvas da fotoluminescência integrada para as temperaturas de 140 K, 270 K, 300 K e 370 K com excitação de luz polarizada paralelamente ao estiramento do filme. Amostra não estirada.

Amostra estirada $L = 1,25L_0$

Figura A03.12: Curvas da fotoluminescência integrada para as temperaturas de 140 K, 270 K, 300 K e 370 K com excitação de luz polarizada paralelamente ao estiramento do filme. Amostra com estiramento $L = 1,25L_0$.

Amostra estirada $L = 1,5L_0$

Figura A03.13: Curvas da fotoluminescência integrada para as temperaturas de 140 K, 270 K, 300 K e 370 K com excitação de luz polarizada paralelamente ao estiramento do filme. Amostra com estiramento $L = 1,5L_0$.

Amostra estirada $L = 1,75L_0$

Figura A03.14: Curvas da fotoluminescência integrada para as temperaturas de 140 K, 270 K, 300 K e 370 K com excitação de luz polarizada paralelamente ao estiramento do filme. Amostra com estiramento $L = 1,75L_0$.

Amostra estirada $L = 2L_0$

Figura A03.15: Curvas da fotoluminescência integrada para as temperaturas de 140 K, 270 K, 300 K e 370 K com excitação de luz polarizada paralelamente ao estiramento do filme. Amostra com estiramento $L = 2L_0$.

Excitação Perpendicular

Amostra não estirada

Figura A03.16: Curvas da fotoluminescência integrada para as temperaturas de 140 K, 270 K, 300 K e 370 K com excitação de luz polarizada perpendicular ao estiramento do filme. Amostra não estirada.

Amostra estirada $L = 1,25L_0$

Figura A03.17: Curvas da fotoluminescência integrada para as temperaturas de 140 K, 270 K, 300 K e 370 K com excitação de luz polarizada perpendicular ao estiramento do filme. Amostra com estiramento $L = 1,25L_0$.

Amostra estirada $L = 1,5L_0$

Figura A03.18: Curvas da fotoluminescência integrada para as temperaturas de 140 K, 270 K, 300 K e 370 K com excitação de luz polarizada perpendicular ao estiramento do filme. Amostra com estiramento $L = 1,5L_0$.

Amostra estirada $L = 1,75L_0$

Figura A03.19: Curvas da fotoluminescência integrada para as temperaturas de 140 K, 270 K, 300 K e 370 K com excitação de luz polarizada perpendicular ao estiramento do filme. Amostra com estiramento $L = 1,75L_0$.

Amostra estirada $L = 2,00L_0$

Figura A03.20: Curvas da fotoluminescência integrada para as temperaturas de 140 K, 270 K, 300 K e 370 K com excitação de luz polarizada perpendicular ao estiramento do filme. Amostra com estiramento $L = 2L_0$.

A seguir serão apresentados os dados referentes aos parâmetros de Stokes obtidos a partir das curvas acima. Os dados estão dispostos sob forma de tabela, contendo os parâmetros de Stokes para todo o intervalo de temperatura em intervalos de 10 K. Estão representados os dados referentes aos picos 0 – 0 e 0 – 1.

Tabela A3.01: Parâmetros de Stokes amostra não estirada sob excitação paralela e perpendicular ao estiramento.

Lo Excitação Paralela (0-0)				
TEMPERATURA (K)	P _{TOTAL} (x100)	S_1/S_0	S_2/S_0	S_3/S_0
140	3,5±0,5	3,4±0,7	-0,2±0,7	0,9±0,3
150	4,3±0,6	4,2±0,9	-0,4±0,9	1,1±0,5
160	4,3±0,7	4,2±0,9	-0,3±0,9	0,60±0,4
170	4,1±0,6	4,0±0,8	-0,6±0,8	0,4±0,4
180	3,8±0,9	3,8±0,9	-0,3±0,9	0,01±0,1
190	3,9±0,5	3,8±0,7	-0,7±0,7	0,4±0,3
200	4,0±0,7	3,9±0,9	-0,4±1,0	0,6±0,5
210	4,0±0,7	3,9±0,8	-0,07±0,8	0,4±0,4
220	3,8±0,4	3,7±0,4	-0,4±0,4	0,003±0,2
230	3,7±0,5	3,7±0,7	-0,4±0,6	0,2±0,2
240	3,7±0,4	3,5±0,5	-0,7±0,5	0,3±0,3
250	3,6±0,5	3,6±0,5	-0,2±0,5	0,3±0,3
260	3,6±0,4	3,4±0,6	-1,1±0,7	0,2±0,3
270	3,5±0,5	3,5±0,6	-0,5±0,6	0,4±0,3
280	3,2±0,4	3,1±0,6	-0,7±0,6	0,2±0,3
290	3,4±0,5	3,3±0,6	-0,5±0,6	0,4±0,3
300	2,7±0,5	2,6±0,7	-0,5±0,6	0,3±0,3
310	3,1±0,5	2,9±0,7	-0,8±0,7	0,2±0,4
320	3,2±0,4	3,1±0,7	-0,8±0,7	0,4±0,3
330	3,1±1,0	3,0±1,1	0,2±1,1	0,6±0,5
340	3,0±1,7	2,9±1,9	0,3±1,9	0,7±1,0
350	3,5±1,8	3,2±2,4	0,2±2,5	1,2±1,3
360	4,6±3,3	3,9±3,5	1,6±3,7	1,8±1,8
370	9,0±3,7	8,6±3,3	2,2±3,5	1,3±1,8

Lo Excitação Perpendicular (0-0)				
TEMPERATURA (K)	P _{TOTAL} (x100)	S_1/S_0	S_2/S_0	S_3/S_0
140	3,5±0,5	3,4±0,7	-0,3±0,7	0,9±0,4
150	1,6±0,5	0,7±0,9	-1,4±1,0	0,3±0,5
160	1,4±0,7	0,5±1,0	-1,2±1,0	0,5±0,6
170	1,5±0,2	1,0±1,0	-1,0±1,0	0,5±0,6
180	2,1±0,2	1,8±1,0	-1,1±1,0	0,4±0,5
190	1,8±0,7	0,2±0,7	-1,7±0,7	0,2±0,3
200	1,4±0,8	-0,2±0,6	-1,3±0,6	0,5±0,3
210	1,4±0,9	-0,4±0,6	-1,3±0,7	0,2±0,3
220	1,9±0,6	-0,2±0,5	-1,9±0,5	0,1±0,2
230	1,3±0,3	0,5±0,5	-1,2±0,5	0,1±0,2
240	1,3±0,6	0,09±0,6	-1,3±0,6	0,2±0,3
250	1,1±0,4	0,4±0,5	-1,0±0,6	0,3±0,3
260	1,6±0,2	0,9±0,8	-1,3±0,8	0,09±0,4
270	1,6±0,3	0,7±0,7	1,4±0,7	-0,01±0,3
280	1,7±0,05	1,3±0,7	-1,1±0,7	0,4±0,3
290	1,5±0,05	1,1±0,7	-1,1±0,7	0,1±0,3
300	1,6±0,4	1,5±0,8	-0,6±0,8	0,1±0,4
310	1,8±0,1	1,5±0,7	-0,9±0,7	0,5±0,3
320	1,5±0,1	1,1±1,0	-1,0±1,0	0,4±0,5
330	1,2±0,2	0,8±0,8	-0,9±0,8	0,2±0,4
340	0,8±0,6	0,3±2,0	-0,4±2,0	0,7±0,9
350	1,0±1,0	0,2±2,0	-0,8±2,0	0,6±1,0
360	1,0±2,0	-0,8±2,0	-0,5±2,0	0,5±1,0
370	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0

Tabela A3.02: Parâmetros de Stokes amostra estirada ($L = 1,25L_0$) sob excitação paralela e perpendicular ao estiramento.

1,25Lo Excitação Paralelo (0-0)					1,25Lo Excitação Perpendicular (0-0)				
TEMPERATURA (K)	P _{TOTAL} (x100)	S_1/S_0	S_2/S_0	S_3/S_0	TEMPERATURA (K)	P _{TOTAL} (x100)	S_1/S_0	S_2/S_0	S_3/S_0
140	31,2±1,0	31,1±1,0	1,3±1,0	2,6±0,8	140	29,0±1,0	28,7±1,0	1,6±1,0	3,6±0,7
150	32,7±1,0	32,3±2,0	0,9±2,0	5,2±0,9	150	28,6±1,0	28,1±2,0	-2,2±2,0	4,6±1,0
160	31,5±1,0	31,0±2,0	-1,4±2,0	5,8±1,0	160	29,3±2,0	29,1±2,0	-0,5±2,0	3,6±1,0
170	32,6±2,0	32,5±2,0	1,7±2,0	2,4±1,0	170	29,2±1,0	29,1±1,0	-0,7±1,0	2,2±0,8
180	30,4±2,0	30,2±2,0	3,1±2,0	1,4±1,0	180	29,2±1,0	29,0±1,0	2,2±2,0	1,6±0,9
190	31,4±1,0	31,3±1,0	2,0±1,0	1,5±0,8	190	29,1±2,0	29,0±2,0	1,3±2,0	1,3±1,0
200	30,7±1,0	30,6±1,0	2,5±1,0	1,4±0,7	200	29,3±1,0	29,1±1,0	3,2±1,0	1,8±0,8
210	32,0±1,0	31,8±1,0	3,3±1,0	2,1±0,8	210	29,5±1,0	29,4±1,0	2,5±1,0	1,3±0,7
220	32,3±1,0	32,2±1,0	2,7±1,0	1,3±0,7	220	29,8±1,0	29,7±1,0	2,7±1,0	1,7±0,8
230	32,3±1,0	32,0±1,0	3,5±1,0	2,1±0,8	230	29,5±1,0	29,3±1,0	2,7±1,0	1,7±0,8
240	31,9±2,0	31,7±1,0	2,9±2,0	2,1±0,9	240	30,1±1,0	29,9±1,0	2,8±1,0	1,8±0,7
250	31,8±1,0	31,6±1,0	2,5±1,0	2,3±0,8	250	29,9±1,0	29,7±1,0	3,2±1,0	1,8±0,7
260	31,5±1,0	31,3±1,0	2,6±1,0	1,8±0,7	260	29,3±1,0	29,2±1,0	1,7±1,0	2,1±0,8
270	31,9±1,0	31,8±1,0	2,1±1,0	1,9±0,8	270	29,7±1,0	29,6±1,0	2,4±1,0	1,9±0,6
280	31,5±2,0	31,4±2,0	1,2±2,0	1,3±1,0	280	29,0±1,0	28,8±1,0	2,1±1,0	1,6±0,7
290	31,4±1,0	31,2±1,0	3,2±1,0	1,5±0,7	290	29,5±1,0	29,4±1,0	2,2±1,0	1,5±0,6
300	30,6±2,0	30,5±1,0	1,7±2,0	1,0±0,9	300	28,6±1,0	28,4±1,0	2,6±1,0	1,5±0,6
310	29,9±1,0	29,8±1,0	0,9±1,0	1,8±0,7	310	28,5±1,0	28,4±1,0	1,7±1,0	1,0±0,7
320	30,4±2,0	30,3±2,0	0,2±2,0	1,6±0,9	320	28,5±1,0	28,4±1,0	1,5±1,0	1,4±0,8
330	28,9±2,0	28,8±2,0	-0,7±2,0	2,4±1,0	330	27,8±1,0	27,6±1,0	-2,0±1,0	1,5±1,0
340	28,7±2,0	28,6±2,0	-1,9±2,0	1,2±1,0	340	26,9±2,0	26,7±2,0	-1,4±2,0	2,6±1,0
350	28,9±2,0	28,5±2,0	4,3±2,0	2,4±1,0	350	26,8±2,0	26,7±2,0	2,8±2,0	1,9±1,0
360	30,0±3,0	29,7±3,0	3,3±3,0	2,6±2,0	360	27,7±2,0	27,4±2,0	3,6±2,0	2,5±1,0
370	34,4±2,0	34,1±2,0	3,1±2,0	3,2±1,0	370	31,3±2,0	31,2±2,0	0,5±2,0	2,5±1,0

Tabela A3.03: Parâmetros de Stokes amostra estirada ($L = 1,50L_0$) sob excitação paralela e perpendicular ao estiramento.

1,5Lo Excitação Paralela (0-0)					1,5Lo Excitação Perpendicular (0-0)				
TEMPERATURA (K)	P _{TOTAL} (x100)	S_1/S_0	S_2/S_0	S_3/S_0	TEMPERATURA (K)	P _{TOTAL} (x100)	S_1/S_0	S_2/S_0	S_3/S_0
140	38,7±2,0	38,2±2,0	3,4±2,0	5,0±1,0	140	37,0±2,0	36,6±2,0	2,0±2,0	4,5±1,0
150	39,0±2,0	38,8±2,0	3,5±2,0	2,1±1,0	150	37,2±2,0	37,0±2,0	3,0±2,0	3,1±1,0
160	42,6±5,0	41,6±5,0	7,3±5,0	4,9±3,0	160	36,8±3,0	35,7±3,0	4,12±4,0	8,2±2,0
170	39,4±2,0	39,3±2,0	2,6±2,0	-0,3±1,0	170	37,3±2,0	37,3±2,0	1,2±2,0	-0,5±1,0
180	39,2±2,0	39,0±2,0	2,9±2,0	-0,5±1,0	180	37,9±2,0	37,8±2,0	2,4±2,0	-0,2±1,0
190	39,6±2,0	39,5±2,0	3,3±2,0	0,08±1,0	190	38,0±2,0	37,9±2,0	1,6±2,0	0,4±1,0
200	39,6±2,0	39,5±2,0	2,4±2,0	1,0±1,0	200	51,0±26	44,0±27	19,3±28	17,3±17
210	39,2±2,0	39,1±2,0	2,7±2,0	0,4±1,0	210	37,3±2,0	37,2±2,0	2,1±2,0	1,2±1,0
220	39,5±2,0	39,4±2,0	2,5±2,0	0,4±1,0	220	38,2±2,0	38,1±2,0	1,9±2,0	0,7±1,0
230	39,9±1,0	39,7±1,0	3,4±1,0	1,3±0,9	230	37,2±2,0	37,1±2,0	1,9±2,0	0,7±0,9
240	39,7±2,0	39,5±2,0	3,3±2,0	1,3±1,0	240	37,4±1,0	37,3±1,0	2,4±1,0	1,0±0,9
250	39,4±1,0	39,3±1,0	2,7±1,0	1,3±0,9	250	36,9±1,0	36,8±1,0	1,9±1,0	0,7±0,9
260	38,0±3,0	37,8±3,0	-3,1±3,0	1,1±2,0	260	36,1±2,0	36,0±2,0	-0,4±2,0	2,13±1,0
270	38,2±2,0	38,1±2,0	2,5±2,0	1,1±1,0	270	36,3±1,0	36,3±1,0	0,8±1,0	1,7±0,8
280	38,0±2,0	37,9±2,0	-0,8±2,0	1,7±1,0	280	36,6±1,0	36,5±1,0	1,8±1,0	1,5±1,0
290	38,0±2,0	37,9±2,0	2,4±2,0	1,3±1,0	290	36,1±1,0	36,0±1,0	1,7±1,0	1,1±0,9
300	37,1±2,0	37,0±2,0	2,9±2,0	1,4±1,0	300	35,8±1,0	35,7±1,0	2,0±1,0	1,5±1,0
310	36,6±2,0	36,5±2,0	1,8±2,0	1,2±1,0	310	35,6±2,0	35,5±2,0	0,3±2,0	0,3±1,0
320	36,3±2,0	36,2±2,0	0,9±2,0	0,7±1,0	320	35,4±2,0	35,4±2,0	1,3±2,0	1,3±1,0
330	36,5±2,0	36,4±2,0	2,7±2,0	1,5±1,0	330	34,9±2,0	34,8±2,0	2,6±2,0	0,7±1,0
340	35,6±2,0	35,5±2,0	1,9±2,0	1,6±2,0	340	33,5±2,0	33,4±2,0	1,9±2,0	1,2±1,0
350	35,3±3,0	35,1±3,0	2,8±3,0	2,4±2,0	350	33,5±2,0	33,4±2,0	2,2±2,0	1,5±1,0
360	35,9±3,0	35,7±3,0	3,9±3,0	1,7±2,0	360	36,4±3,0	36,2±3,0	3,1±3,0	1,7±2,0
370	44,1±4,0	43,8±3,0	4,8±3,0	2,3±2,0	370	42,5±3,0	42,4±3,0	3,16±3,0	1,1±2,0

Tabela A3.04: Parâmetros de Stokes amostra estirada ($L = 1,75L_0$) sob excitação paralela e perpendicular ao estiramento.

1,75Lo Excitação Paralelo (0-0)					1,75Lo Excitação Perpendicular (0-0)				
TEMPERATURA (K)	P _{TOTAL} (x100)	S_1/S_0	S_2/S_0	S_3/S_0	TEMPERATURA (K)	P _{TOTAL} (x100)	S_1/S_0	S_2/S_0	S_3/S_0
140	45,2±2,0	44,7±2,0	4,7±2,0	4,6±1,0	140	44,6 ±2,0	43,9±2,0	4,2±2,0	4,8±1,0
150	43,5±2,0	43,2±2,0	4,1±2,0	3,4±2,0	150	42,3±2,0	42,1±2,0	2,8±2,0	2,3±1,0
160	43,9±2,0	43,4±2,0	4,5±2,0	4,5±1,0	160	42,7±2,0	42,3±2,0	5,0±2,0	2,9±1,0
170	44,3±2,0	44,2±2,0	3,6±2,0	1,3±1,0	170	43,0±2,0	42,9±2,0	3,1±2,0	0,6±1,0
180	45,2±2,0	44,9±2,0	4,4±2,0	1,1±1,0	180	43,8±2,0	43,6±2,0	3,7±2,0	0,8±1,0
190	45,6±2,0	45,4±2,0	4,6±2,0	0,5±1,0	190	44,0±2,0	43,8±2,0	3,9±2,0	0,3±1,0
200	45,4±2,0	45,1±2,0	4,3±2,0	-0,1±1,0	200	44,5±2,0	44,3±2,0	4,5±2,0	0,4±1,0
210	46,1±2,0	46,0±2,0	3,8±2,0	0,8±1,0	210	44,4±2,0	44,2±2,0	3,4±2,0	0,6±1,0
220	46,7±2,0	46,5±2,0	4,3±2,0	2,2±1,0	220	45,7±2,0	45,5±2,0	4,3±2,0	1,0±1,0
230	46,4±2,0	46,2±2,0	4,6±2,0	1,3±1,0	230	45,7±2,0	45,5±2,0	3,6±2,0	1,2±1,0
240	46,8±2,0	46,7±2,0	3,8±2,0	1,2±1,0	240	45,9±2,0	45,7±2,0	4,0±2,0	1,0±1,0
250	46,8±2,0	46,6±2,0	4,8±2,0	1,5±1,0	250	45,8±2,0	45,6±2,0	3,2±2,0	1,6±1,0
260	47,4±2,0	47,3±2,0	3,5±2,0	1,3±1,0	260	46,3±2,0	46,1±2,0	4,3±2,0	1,6±1,0
270	47,3±2,0	47,1±2,0	4,5±2,0	1,3±1,0	270	46,1±2,0	46,0±2,0	3,3±2,0	1,8±1,0
280	46,4±2,0	46,4±2,0	1,4±2,0	1,7±2,0	280	46,1±2,0	45,9±2,0	4,5±2,0	1,5±1,0
290	46,7±3,0	46,5±3,0	4,7±2,0	1,6±1,0	290	45,6±2,0	45,4±2,0	3,7±2,0	1,6±1,0
300	46,2±2,0	46,1±2,0	3,0±2,0	1,3±1,0	300	46,0±2,0	45,9±2,0	3,7±2,0	1,2±1,0
310	47,3±2,0	47,1±2,0	5,0±2,0	1,4±1,0	310	45,9±2,0	45,8±2,0	3,1±2,0	1,3±1,0
320	46,2 ±2,0	46,6±2,0	4,8±2,0	1,7±1,0	320	46,3±2,0	46,0±2,0	4,3±2,0	1,6±1,0
330	46,4±3,0	46,1±3,0	5,0±3,0	1,9±1,0	330	45,7±2,0	45,6±2,0	3,6±2,0	1,0±1,0
340	45,8±3,0	45,4±3,0	5,3±3,0	2,1±2,0	340	44,8±2,0	44,4±2,0	4,9±2,0	1,8±1,0
350	45,2±3,0	44,9±3,0	5,1±3,0	1,8±2,0	350	43,2±3,0	43,0±3,0	3,8±3,0	1,3±2,0
360	47,0±3,0	46,6±3,0	5,1±3,0	1,9±2,0	360	46,8±3,0	46,6±3,0	4,0±3,0	2,2±2,0
370	50,4±4,0	49,9±4,0	6,85±4,0	2,4±2,0	370	50,5±3,0	50,3±3,0	4,6±3,0	2,1±2,0

Tabela A3.05: Parâmetros de Stokes amostra estirada ($L = 2L_0$) sob excitação paralela e perpendicular ao estiramento.

2Lo Excitação Paralelo (0-0)				
TEMPERATURA (K)	P _{TOTAL} (x100)	S_1/S_0	S_2/S_0	S_3/S_0
140	46,4±3,0	44,7±3,0	12,0±3,0	3,4±2,0
150	48,2±2,0	46,4±2,0	12,3±2,0	5,0±1,0
160	49,2±2,0	47,1±2,0	13,5±2,0	5,3±1,0
170	47,3±4,0	45,9±3,0	11,1±4,0	2,5±2,0
180	48,7±3,0	46,3±3,0	13,2±3,0	7,5±2,0
190	48,7±1,0	46,7±1,0	13,7±1,0	2,5±1,0
200	49,2±2,0	46,8±2,0	14,8±2,0	4,0±1,0
210	48,8±2,0	46,8±1,0	13,7±1,0	2,5±1,0
220	49,7±2,0	48,0±2,0	12,7±2,0	0,9±1,0
230	50,6±1,0	48,6±1,0	13,7±1,0	3,4±1,0
240	50,5±1,0	48,4±1,0	13,7±1,0	4,4±1,0
250	50,5±1,0	48,2±1,0	14,4±1,0	4,3±1,0
260	49,5±1,0	47,5±1,0	13,1±1,0	4,5±1,0
270	49,9±2,0	47,8±1,0	13,6±1,0	4,3±1,0
280	50,4±1,0	48,3±1,0	13,8±1,0	4,3±1,0
290	50,6±1,0	48,2±1,0	14,3±1,0	5,3±1,0
300	51,2±1,0	48,8±1,0	14,6±1,0	5,5±1,0
310	50,8±2,0	48,4±2,0	14,2±2,0	5,5±1,0
320	50,5±2,0	48,1±2,0	14,4±2,0	5,4±2,0
330	50,7±2,0	48,1±2,0	15,0±2,0	5,8±1,0
340	49,1±3,0	46,5±3,0	14,7±3,0	5,9±2,0
350	47,7±2,0	45,3±2,0	13,9±2,0	5,0±1,0
360	48,3±3,0	45,4±3,0	45,3±3,0	5,5±2,0
370	49,5±3,0	47,2±3,0	14,3±3,0	4,5±3,0

2Lo Excitação Perpendicular (0-0)				
TEMPERATURA (K)	P _{TOTAL} (x100)	S_1/S_0	S_2/S_0	S_3/S_0
140	46,3±2,0	44,2±2,0	13,2±2,0	4,5±1,0
150	45,2±2,0	43,3±2,0	11,6±2,0	6,2±1,0
160	46,4±2,0	44,2±2,0	13,1±2,0	4,9±1,0
170	55,0±17,5	47,8±17,2	20,1±18,0	18,2±11,2
180	45,6±1,0	43,8±1,0	12,5±1,0	2,3±1,0
190	46,3±2,0	44,5±2,0	12,5±2,0	2,6±1,0
200	48,3±3,0	45,9±3,0	14,1±3,0	4,7±2,0
210	46,7±4,0	43,7±4,0	11,9±4,0	11,5±3,0
220	47,2±2,0	45,7±2,0	11,7±2,0	1,9±1,0
230	47,6±1,0	45,4±1,0	13,9±1,0	3,2±1,0
240	48,5±1,0	46,2±1,0	13,9±1,0	4,7±1,0
250	48,7±1,0	46,5±1,0	14,0±1,0	3,9±1,0
260	47,5±1,0	45,3±1,0	13,6±1,0	4,2±1,0
270	47,8±2,0	45,7±1,0	13,2±1,0	4,1±1,0
280	48,1±1,0	46,0±1,0	13,4±1,0	4,2±1,0
290	47,8±2,0	45,9±1,0	12,6±1,0	4,5±1,0
300	48,2±1,0	46,2±1,0	12,9±1,0	4,5±1,0
310	48,6±1,0	46,8±1,0	12,3±1,0	4,2±1,0
320	48,6±1,0	46,4±1,0	13,8±1,0	4,3±1,0
330	48,4±1,0	46,6±1,0	12,4±1,0	4,7±1,0
340	45,7±2,0	43,5±2,0	13,5±2,0	4,0±1,0
350	45,2±2,0	43,6±2,0	12,3±2,0	4,6±1,0
360	45,5±2,0	43,5±2,0	12,8±2,0	4,0±1,0
370	47,1±2,0	45,4±2,0	11,7±2,0	4,1±1,0

Tabela A3.06: Parâmetros de Stokes amostra não estirada sob excitação paralela e perpendicular ao estiramento.

Lo Excitação Paralela (0-1)					Lo Excitação Perpendicular (0-1)				
TEMPERATURA (K)	P _{TOTAL} (x100)	S ₁ /S ₀	S ₂ /S ₀	S ₃ /S ₀	TEMPERATURA (K)	P _{TOTAL} (x100)	S ₁ /S ₀	S ₂ /S ₀	S ₃ /S ₀
140	1,8±0,2	1,7±0,5	-0,6±0,5	0,5±0,2	140	2,0±0,9	-1,4±0,6	-1,4±0,6	0,3±0,3
150	3,0±1,0	2,7±1,0	0,1±1,0	1,3±1,0	150	3,1±1,0	-2,8±1,0	-1,3±1,0	-0,2±0,6
160	3,3±0,4	3,1±0,7	-0,8±0,7	0,6±0,4	160	2,3±1,0	-1,8±1,0	-1,4±1,0	0,6±0,5
170	2,6±0,3	2,4±0,7	-0,9±0,7	0,5±0,3	170	1,4±1,0	-0,9±1,0	-1,0±1,0	0,5±0,5
180	2,8±0,6	2,8±0,7	-0,1±0,8	0,4±0,4	180	2,1±1,0	-1,3±0,8	-1,5±0,8	0,7±0,4
190	2,9±0,3	2,8±0,6	-0,9±0,7	0,3±0,3	190	1,8±0,7	0,2±0,7	-1,8±0,7	0,06±0,3
200	3,0±0,4	2,9±0,7	-0,9±0,8	0,3±0,3	200	1,9±0,7	-0,2±0,6	-1,8±0,6	0,4±0,3
210	3,1±0,6	3,1±0,7	-0,4±0,8	0,2±0,4	210	1,3±0,7	-0,2±0,7	-1,3±0,7	0,04±0,3
220	3,4±0,4	3,3±0,5	-0,7±0,5	0,1±0,3	220	1,7±0,2	1,1±0,7	-1,3±0,8	0,2±0,4
230	2,9±0,5	2,9±0,6	-0,4±0,7	0,4±0,3	230	1,5±0,1	1,2±0,7	-0,9±0,8	0,1±0,4
240	2,8±0,3	2,6±0,5	-1,1±0,5	0,04±0,3	240	1,9±0,4	0,7±0,6	-1,7±0,7	0,2±0,3
250	3,3±0,5	3,3±0,5	-0,4±0,5	0,3±0,3	250	2,1±0,4	0,8±0,6	-1,8±0,7	0,6±0,3
260	3,5±0,3	3,3±0,5	-1,0±0,5	0,2±0,3	260	1,2±0,2	0,8±0,9	-1,0±0,9	0,2±0,4
270	3,0±0,5	3,0±0,6	0,1±0,6	0,1±0,3	270	1,6±0,05	1,2±0,08	-1,1±0,9	-0,08±0,4
280	3,4±0,4	3,3±0,6	-0,7±0,6	0,02±0,3	280	2,0±0,05	1,3±0,9	-1,5±0,9	-0,2±0,4
290	3,3±0,4	3,3±0,5	-0,4±0,6	0,5±0,3	290	0,9±0,09	-0,1±0,8	-0,8±0,8	0,4±0,4
300	3,4±0,6	3,4±0,7	-0,4±0,7	0,1±0,3	300	1,2±0,2	0,9±0,8	-0,7±0,9	-0,2±0,4
310	3,8±0,4	3,7±0,6	-0,7±0,7	0,3±0,3	310	1,4±0,04	1,0±0,8	-0,9±0,8	0,2±0,4
320	3,8±0,5	3,7±0,8	-0,7±0,8	0,4±0,4	320	1,8±1,0	0,3±1,0	-1,6±1,0	0,8±0,7
330	3,6±0,8	3,5±0,9	-0,2±0,9	0,7±0,5	330	1,8±0,2	1,5±1,0	-1,2±1,0	-0,1±0,5
340	3,4±2,0	3,2±2,0	0,6±2,0	0,9±1,0	340	1,0±1,0	0,09±1,0	-0,5±1,0	0,9±1,0
350	4,3±2,0	4,1±2,0	0,2±2,0	1,4±1,0	350	1,9±2,0	-1,7±2,0	0,04±2,0	0,9±1,0
360	8,5±4,0	8,0±4,0	2,2±4,0	2,0±2,0	360	4,4±3,0	-4,3±3,0	0,4±3,0	0,5±1,0
370	14,8±4,0	14,0±3,0	4,3±3,0	2,2±2,0	370	7,7±3,0	-6,5±2,0	-4,0±2,0	0,2±1,0

Tabela A3.07: Parâmetros de Stokes amostra estirada ($L = 1,25L_0$) sob excitação paralela e perpendicular ao estiramento.

1,25Lo Excitação Paralelo (0-1)				
TEMPERATURA (K)	P _{TOTAL} (X100)	S ₁ /S ₀	S ₂ /S ₀	S ₃ /S ₀
140	31,4±1,0	31,3±1,0	0,9±1,0	2,7±0,8
150	32,5±1,0	32,0±1,0	0,4±1,0	5,4±0,9
160	31,9±1,0	31,2±1,0	-1,6±2,0	6,3±1,0
170	32,7±1,0	32,6±1,0	1,6±1,0	2,3±0,8
180	31,8±1,0	31,6±1,0	3,2±1,0	1,3±0,7
190	32,3±1,0	32,2±1,0	1,8±1,0	1,5±0,6
200	32,3±1,0	32,1±1,0	2,6±1,0	1,5±0,5
210	31,7±1,0	31,5±1,0	2,6±1,0	1,6±0,7
220	32,2±1,0	32,1±1,0	2,1±1,0	0,9±0,6
230	31,8±1,0	31,6±1,0	2,9±1,0	1,7±0,6
240	31,4±1,0	31,3±1,0	2,1±1,0	1,7±0,7
250	31,0±1,0	30,9±1,0	1,6±1,0	1,7±0,8
260	30,5±1,0	30,4±1,0	1,9±1,0	1,3±0,6
270	29,9±1,0	29,8±1,0	1,2±1,0	1,1±0,6
280	29,6±1,0	29,6±1,0	0,03±1,0	0,5±0,9
290	29,4±1,0	29,3±1,0	2,4±1,0	0,8±0,7
300	29,6±2,0	29,6±2,0	1,1±2,0	0,3±0,9
310	28,5±1,0	28,5±1,0	0,2±1,0	1,1±0,7
320	28,8±1,0	28,8±1,0	-0,4±2,0	1,5±0,9
330	26,6±2,0	26,5±2,0	-1,1±2,0	1,9±1,0
340	26,0±2,0	25,9±2,0	-2,1±2,0	1,1±1,0
350	26,4±2,0	26,1±2,0	3,5±2,0	1,9±1,0
360	28,6±3,0	28,4±3,0	2,6±3,0	2,3±2,0
370	34,0±3,0	33,7±2,0	3,8±3,0	2,9±1,0

1,25Lo Excitação Perpendicular (0-1)				
TEMPERATURA (K)	P _{TOTAL} (X100)	S ₁ /S ₀	S ₂ /S ₀	S ₃ /S ₀
140	27,9±0,8	27,7±0,8	1,0±0,8	3,4±0,4
150	26,4±1,0	25,9±1,0	-2,6±1,0	4,2±0,9
160	27,2±1,0	26,9±1,0	-1,4±2,0	3,6±0,9
170	27,9±1,0	27,8±1,0	-1,0±1,0	1,9±0,7
180	28,6±1,0	28,5±1,0	1,7±1,0	1,4±0,7
190	28,6±1,0	28,6±1,0	0,7±1,0	1,2±1,0
200	29,1±1,0	28,9±1,0	3,0±1,0	1,7±0,6
210	28,7±1,0	28,6±1,0	1,8±1,0	0,9±0,5
220	28,8±1,0	28,7±1,0	1,6±1,0	1,5±0,6
230	28,7±1,0	28,6±1,0	1,7±1,0	1,3±0,6
240	28,6±1,0	28,5±0,9	1,9±1,0	1,3±0,5
250	29,1±1,0	29,0±1,0	1,9±1,0	1,3±0,6
260	27,8±1,0	27,7±1,0	0,7±1,0	1,3±0,7
270	27,7±1,0	27,7±1,0	1,3±1,0	0,9±0,6
280	26,7±1,0	26,6±1,0	0,9±1,0	0,8±0,6
290	26,9±1,0	26,9±1,0	1,2±1,0	0,9±0,6
300	26,5±1,0	26,5±1,0	1,2±1,0	0,7±0,6
310	25,9±1,0	25,9±1,0	0,06±1,0	0,5±0,6
320	24,9±1,0	24,8±1,0	0,7±1,0	0,8±0,7
330	23,7±1,0	23,5±1,0	-3,1±1,0	0,7±0,8
340	22,4±1,0	22,3±2,0	-1,7±2,0	1,8±1,0
350	20,9±1,0	20,9±1,0	-0,2±1,0	1,1±0,9
360	22,9±2,0	22,8±2,0	1,7±2,0	1,9±1,0
370	26,2±2,0	26,1±2,0	-0,6±2,0	1,5±1,0

Tabela A3.08: Parâmetros de Stokes amostra estirada ($L = 1,5L_0$) sob excitação paralela e perpendicular ao estiramento.

1,5Lo Excitação Paralela (0-1)				
TEMPERATURA (K)	P _{TOTAL} (x100)	S ₁ /S ₀	S ₂ /S ₀	S ₃ /S ₀
140	40,1±2,0	39,4±2,0	3,8±2,0	6,4±1,0
150	40,5±2,0	40,3±2,0	3,4±2,0	2,6±0,9
160	44,6±6,0	43,5±6,0	8,2±6,0	5,7±3,0
170	41,2±2,0	41,1±2,0	2,8±2,0	-0,3±1,0
180	41,4±2,0	41,3±2,0	3,2±2,0	-0,3±0,9
190	41,6±2,0	41,5±2,0	3,4±2,0	0,2±0,9
200	41,7±2,0	41,6±2,0	3,0±2,0	1,3±1,0
210	41,4±2,0	41,2±1,0	3,3±2,0	0,6±0,9
220	40,8±1,0	40,7±1,0	2,7±1,0	4,1±0,8
230	40,5±1,0	40,4±1,0	3,3±1,0	1,1±0,7
240	39,6±1,0	39,5±1,0	3,0±1,0	1,2±0,8
250	39,8±1,0	39,7±1,0	2,5±1,0	1,4±0,7
260	38,1±2,0	37,9±3,0	-3,5±3,0	1,3±1,0
270	38,4±1,0	38,4±1,0	2,1±1,0	1,3±0,6
280	38,3±2,0	38,2±2,0	-1,1±2,0	2,1±1,0
290	38,5±1,0	38,3±1,0	2,3±1,0	1,8±0,6
300	37,9±1,0	37,7±1,0	2,9±1,0	2,0±0,6
310	37,5±1,0	37,4±1,0	1,5±1,0	1,6±0,7
320	36,9±2,0	36,9±2,0	0,7±2,0	1,2±2,0
330	36,4±1,0	36,3±1,0	2,6±1,0	1,9±0,7
340	35,1±2,0	35,0±2,0	1,7±2,0	1,9±1,0
350	35,2±2,0	34,9±2,0	2,8±2,0	2,7±1,0
360	35,8±3,0	35,5±3,0	4,4±3,0	2,6±2,0
370	45,2±3,0	44,7±3,0	6,2±3,0	3,0±2,0

1,5Lo Excitação Perpendicular (0-1)				
TEMPERATURA (K)	P _{TOTAL} (x100)	S ₁ /S ₀	S ₂ /S ₀	S ₃ /S ₀
140	37,6±2,0	37,2±2,0	2,0±2,0	5,3±1,0
150	37,6±2,0	37,3±2,0	3,2±2,0	3,9±1,0
160	38,4±3,0	36,8±3,0	4,4±4,0	9,9±2,0
170	38,6±2,0	38,5±2,0	1,2±2,0	0,09±1,0
180	38,7±2,0	38,6±1,0	2,4±2,0	-0,07±0,9
190	39,0±2,0	38,9±2,0	1,8±2,0	0,6±1,0
200	51,1±25,0	44,3±26,0	18,6±27,0	17,5±17,0
210	38,2±1,0	38,1±1,0	1,9±1,0	1,6±0,9
220	38,4±1,0	38,3±1,0	2,2±1,0	0,8±0,8
230	37,5±1,0	37,4±1,0	2,0±1,0	0,8±0,7
240	37,3±1,0	37,3±1,0	2,0±1,0	0,9±0,7
250	36,8±1,0	36,8±1,0	1,4±1,0	0,8±0,7
260	36,2±2,0	36,1±2,0	-0,3±2,0	2,1±1,0
270	35,7±1,0	35,7±1,0	0,6±1,0	1,9±0,6
280	36,1±1,0	36,0±1,0	1,5±1,0	1,6±0,6
290	35,3±1,0	35,3±1,0	1,4±1,0	1,2±0,6
300	35,3±1,0	35,2±1,0	1,6±1,0	1,6±0,7
310	34,4±1,0	34,4±1,0	-0,5±1,0	0,6±0,9
320	33,6±1,0	33,5±1,0	1,0±1,0	1,4±0,8
330	32,5±1,0	32,4±1,0	2,1±1,0	0,8±0,6
340	30,2±1,0	30,1±1,0	1,1±1,0	1,6±0,9
350	29,8±2,0	29,7±2,0	1,8±2,0	1,5±1,0
360	31,8±3,0	31,7±3,0	2,1±3,0	1,3±1,0
370	35,1±3,0	34,9±3,0	1,4±3,0	1,5±1,0

Tabela A3.09: Parâmetros de Stokes amostra estirada ($L = 1,75L_0$) sob excitação paralela e perpendicular ao estiramento.

1,75Lo Excitação Paralelo (0-1)					1,75Lo Excitação Perpendicular (0-1)				
TEMPERATURA (K)	P _{TOTAL} (x100)	S ₁ /S ₀	S ₂ /S ₀	S ₃ /S ₀	TEMPERATURA (K)	P _{TOTAL} (x100)	S ₁ /S ₀	S ₂ /S ₀	S ₃ /S ₀
140	51,2±1,0	50,4±1,0	5,6±1,0	6,8±1,0	140	48,6±2,0	47,9±2,0	5,1±2,0	6,4±1,0
150	51,2±2,0	50,7±2,0	5,3±2,0	4,9±1,0	150	48,3±1,0	48,0±1,0	3,6±1,0	3,6±0,8
160	51,9±1,0	51,1±1,0	5,9±1,0	7,4±1,0	160	48,2±1,0	47,7±1,0	5,7±1,0	4,3±1,0
170	52,1±2,0	51,8±2,0	4,8±2,0	2,1±1,0	170	48,4±2,0	48,2±2,0	3,9±2,0	1,2±1,0
180	52,8±2,0	52,5±2,0	5,5±2,0	2,0±1,0	180	49,3±2,0	49,1±2,0	4,5±2,0	1,2±1,0
190	52,5±2,0	52,2±2,0	5,8±2,0	1,1±1,0	190	49,1±2,0	48,5±2,0	4,2±2,0	1,0±0,9
200	52,3±2,0	52,0±2,0	5,1±2,0	0,4±1,0	200	49,6±2,0	49,4±2,0	5,0±2,0	0,8±1,0
210	53,0±2,0	52,7±2,0	4,8±2,0	1,4±1,0	210	49,6±1,0	49,4±1,0	4,3±1,0	1,2±0,9
220	53,0±2,0	52,7±2,0	5,3±2,0	1,9±0,9	220	49,6±1,0	49,3±1,0	4,7±1,0	1,8±0,9
230	52,5±2,0	52,2±2,0	5,2±2,0	2,3±1,0	230	49,7±1,0	49,5±1,0	4,3±1,0	1,9±0,8
240	52,0±1,0	51,7±1,0	4,6±1,0	2,0±0,8	240	48,2±1,0	48,0±1,0	4,2±1,0	1,8±0,9
250	51,4±1,0	51,1±1,0	5,6±1,0	1,9±0,9	250	47,5±1,0	47,4±1,0	3,1±1,0	1,8±1,0
260	51,0±1,0	50,8±1,0	3,7±1,0	1,9±0,8	260	47,6±1,0	47,3±1,0	4,2±1,0	1,9±0,9
270	50,2±1,0	49,9±1,0	4,7±1,0	2,0±0,8	270	46,9±1,0	46,7±1,0	3,7±1,0	2,3±0,9
280	49,2±2,0	49,1±2,0	1,2±2,0	2,4±1,0	280	46,4±1,0	46,1±1,0	4,4±1,0	1,8±0,9
290	49,4±1,0	49,2±1,0	4,4±1,0	2,3±0,8	290	45,9±1,0	45,7±1,0	3,6±1,0	1,6±0,8
300	48,6±2,0	48,5±2,0	2,7±2,0	1,7±1,0	300	45,5±2,0	45,4±2,0	3,2±2,0	1,0±1,0
310	49,5±1,0	49,2±1,0	5,1±1,0	1,7±0,8	310	45,5±2,0	45,4±2,0	2,8±2,0	1,7±1,0
320	49,5±1,0	49,2±1,0	5,0±1,0	2,3±0,9	320	45,7±2,0	45,5±2,0	4,0±2,0	2,1±1,0
330	49,2±2,0	48,9±2,0	5,0±2,0	2,5±1,0	330	45,8±2,0	45,6±2,0	3,5±2,0	1,4±1,0
340	48,9±2,0	48,5±2,0	5,8±2,0	2,8±1,0	340	45,2±2,0	44,9±2,0	5,0±2,0	1,9±1,0
350	48,3±2,0	48,0±2,0	4,9±2,0	2,1±1,0	350	43,0±2,0	42,8±2,0	3,5±2,0	1,2±1,0
360	50,1±2,0	49,8±2,0	5,2±2,0	2,6±1,0	360	47,1±2,0	46,9±2,0	4,5±2,0	2,0±1,0
370	56,2±4,0	55,5±3,0	8,1±3,0	2,7±2,0	370	49,5±3,0	49,3±3,0	4,0±3,0	3,0±2,0

Tabela A3.10: Parâmetros de Stokes amostra estirada ($L = 2L_0$) sob excitação paralela e perpendicular ao estiramento.

2Lo Excitação Paralelo (0-1)				
TEMPERATURA (K)	P _{TOTAL} (x100)	S ₁ /S ₀	S ₂ /S ₀	S ₃ /S ₀
140	45,0±3,0	43,1±3,0	12,0±3,0	4,6±2,0
150	46,4±2,0	44,3±2,0	12,4±2,0	5,7±1,0
160	47,5±1,0	45,3±1,0	13,3±1,0	5,7±0,8
170	45,8±5,0	44,6±5,0	10,7±5,0	2,5±3,0
180	47,8±3,0	45,1±3,0	13,3±3,0	8,5±2,0
190	47,2±2,0	45,1±2,0	13,9±2,0	2,7
200	48,0±2,0	45,4±2,0	15,0±2,0	4,2
210	47,8±2,0	45,7±1,0	13,7±1,0	3,2±0,9
220	48,1±2,0	46,5±1,0	12,4±1,0	1,2±0,9
230	48,9±1,0	46,8±1,0	13,6±1,0	3,6±0,6
240	48,9±1,0	46,7±1,0	13,7±1,0	4,8±0,7
250	48,7±1,0	46,4±1,0	14,1±1,0	4,6±0,6
260	48,2±1,0	46,3±1,0	12,8±1,0	4,8±0,8
270	48,2±1,0	46,0±1,0	13,3±1,0	4,7±0,8
280	48,4±1,0	46,3±1,0	13,5±1,0	4,8±0,6
290	48,7±1,0	46,4±1,0	13,5±1,0	5,8±0,7
300	49,1±1,0	46,6±1,0	14,6±1,0	5,9±1,0
310	48,7±2,0	46,4±2,0	13,5±2,0	6,0±1,0
320	49,4±2,0	46,9±2,0	14,3±2,0	6,0±1,0
330	50,0±2,0	47,3±2,0	15,1±2,0	6,4±1,0
340	48,4±3,0	45,8±3,0	14,2±3,0	6,4±2,0
350	47,4±3,0	45,0±2,0	13,9±2,0	5,6±1,0
360	49,6±3,0	46,7±3,0	15,5±3,0	5,9±2,0
370	51,1±3,0	48,5±3,0	15,6±3,0	4,8±2,0

2Lo Excitação Perpendicular (0-1)				
TEMPERATURA (K)	P _{TOTAL} (x100)	S ₁ /S ₀	S ₂ /S ₀	S ₃ /S ₀
140	44,1±2,0	41,9±2,0	12,8±2,0	5,5±1,0
150	43,7±2,0	41,4±2,0	11,7±2,0	7,3±1,0
160	44,4±2,0	42,3±1,0	12,7±1,0	5,1±0,9
170	53,8±18,0	46,1±18,0	20,5±18,0	18,8±12,0
180	44,1±1,0	42,4±1,0	12,6±1,0	2,7±0,8
190	44,5±2,0	42,5±2,0	12,7±2,0	2,9±1,0
200	47,0±3,0	44,4±3,0	14,4±3,0	5,1±2,0
210	45,6±4,0	41,9±4,0	11,9±4,0	13,7±3,0
220	45,6±1,0	44,0±1,0	12,0±1,0	2,3±0,8
230	45,6±1,0	43,4±1,0	13,4±1,0	3,7±0,6
240	46,7±1,0	44,5±1,0	13,9±1,0	4,8±0,6
250	47,1±1,0	44,9±1,0	13,4±1,0	4,3±0,8
260	46,2±1,0	44,1±1,0	13,3±1,0	4,4±0,9
270	46,1±2,0	44,2±2,0	12,5±2,0	4,2±1,0
280	46,4±1,0	44,4±1,0	12,6±1,0	4,4±0,7
290	46,1±1,0	44,1±1,0	12,7±1,0	4,8±0,8
300	46,1±1,0	44,1±1,0	12,6±1,0	4,9±0,8
310	46,5±1,0	44,7±1,0	12,1±1,0	4,6±0,6
320	47,0±1,0	44,9±1,0	13,1±1,0	4,6±0,7
330	46,6±1,0	44,9±1,0	11,6±1,0	4,9±0,8
340	44,2±2,0	42,1±2,0	12,4±2,0	4,2±1,0
350	44,4±2,0	12,5±2,0	12,0±2,0	4,9±1,0
360	43,3±3,0	41,0±3,0	12,9±3,0	5,2±2,0
370	46,1±3,0	44,5±3,0	11,4±3,0	4,0±1,0