

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
PAULO ALLIPRANDINI FILHO

APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE ELIPSOMETRIA DE EMISSÃO PARA
CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS LUMINESCENTES

UBERLÂNDIA

2012

PAULO ALLIPRANDINI FILHO

APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE ELIPSOMETRIA DE EMISSÃO PARA
CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS LUMINESCENTES

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito parcial para a obtenção do título de doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Marletta

Área de Concentração: Física da Matéria Condensada

Linha de Pesquisa: Sistema Complexo

Uberlândia
2012

Paulo Alliprandini Filho

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU , MG, Brasil

A437a Alliprandini Filho, Paulo, 1964-
2012 Aplicação da técnica de elipsometria de emissão para caracterização
de materiais luminescentes / Alliprandini Filho, Paulo. - 2012.
329 f. : il.

Orientador: Alexandre Marletta.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Uberlândia, Programa
de Pós-Graduação em Física.
Inclui bibliografia.

1. Física - Teses. 2. Elipsometria - Teses. I. Marletta, Alexandre. II.
Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em
Física. III. Título.

CDU: 53

APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE ELIPSOMETRIA DE EMISSÃO PARA
CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS LUMINESCENTES

Tese **APROVADA** pelo Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia.

Área de Concentração: Física da Matéria Condensada

Banca Examinadora



Prof. Dr. Alexandre Marletta – Orientador
Universidade Federal de Uberlândia – INFIS/UFU



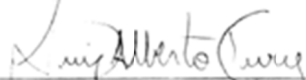
Prof. Dr. Fabrício Macedo de Souza
Universidade Federal de Uberlândia – INFIS/UFU



Prof. Dr. Noelio Oliveira Dantas
Universidade Federal de Uberlândia – INFIS/UFU



Prof. Dr. José Leonil Duarte
Universidade Estadual de Londrina – UEL



Prof. Dr. Luiz Alberto Cury
Universidade Federal de Minas Gerais – IF/UFMG

Uberlândia, 07 de fevereiro de 2012

DEDICATÓRIA

Às três principais mulheres da minha vida, minha mãe, Maria da Penha, minha esposa, Geysa, e minha filha, Ana Vitória, por fazerem parte da minha vida e pelo carinho e compreensão durante todo esse trabalho e à memória de meu pai Paulo Alliprandini.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, prof. Dr. Alexandre Marletta, por todo incentivo, perseverança, apoio e confiança em mim depositados.

A Dra. Raigna Augusta da Silva Zadra Armond, pela grande ajuda com comentários e ideias ao longo do trabalho que o enriqueceram.

Ao prof. Dr. Newton Martins Barbosa Neto pela ajuda em resumos e artigos referentes a este trabalho, além da ajuda com comentários e ideias.

Ao professor Dr. Ivan Helmuth Bechtold pela preparação e envio das amostras de cristais líquidos, além dos esclarecimentos de dúvidas que surgiram.

Ao prof. Dr. Noelio Oliveira Dantas pela confiança depositada em mim e por nos ceder o uso do Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores (LNMIS) sem restrição.

Ao professor Dr. José Roberto Tozoni pela preparação das amostras de metacrilatos, além de sua contribuição nas discussões deste trabalho.

Aos alunos do LNMIS: Dr. Elias Oliveira Serqueira pela ajuda com as medidas realizados no laboratório deste grupo, Msc. Ernesto Soares de Freitas pela sua ajuda e discussões a respeito dos artigos da qualificação e Valdeir Antônio da Silva pela ajuda nas medidas com a absorção no LNMIS.

À biblioteca do Instituto de Física de São Carlos da USP, pelo envio de artigos sempre que necessitei.

Aos alunos do Grupo e Espectroscopia de Materiais (GEM): Msc. Eralci Moreira Therézio, Gilberto Ferreira Borges Junior, Gustavo Gonçalves Dalkiranis e Durval Bertoldo Menezes pelo auxílio nas medidas e ao Msc. Marcelo Castanheira por sua cooperação. Ao aluno de pós-doutorado Dr. Maurício Foschini por sugestões e ajuda em alinhamentos de aparelhos em algumas medidas.

Aos alunos do GEM: Estácio Paiva, Hugo Santos Silva, Silésia de Fátima Curcino da Silva, Msc. Márcia Dutra, Msc. Sandra Lúcia Nogueira e Msc. Renato Neiva Sampaio e aos ex-alunos do GEM: Roberto Shigueru Nobuyasu Jr. e Rodolfo Maxiniano, pelo apoio durante esta jornada.

À secretaria da pós-graduação e em especial à Maria Lúcia Ferreira Hipólito Pires pela ajuda e esclarecimento de dúvidas sempre que necessitei.

Ao funcionário Edimar Andrade Ribeiro da oficina mecânica do Instituto de Física da UFU por colaboração com a fabricação de peças para os laboratórios do GEM sempre que possível.

Aos funcionários da secretaria do Instituto de Física da UFU, pelo pronto atendimento sempre que possível.

Ao pessoal de Portugal, durante a minha estadia do meu doutorado sanduíche. À minha co-orientadora em Portugal, professora Dra. Fátima Raposo, pela orientação, confiança e amizade. Ao prof. Dr. Paulo Ribeiro, pelas sugestões, comentários, ideias além da amizade e acolhimento, ao Dr. João Lourenço pela sua contribuição e amizade, à Dra. Carla Madruga, pela amizade, carinho e pela colaboração. Ao Paulo Gomes e à mestre Margarida Coelho, pela disposição e ajuda no laboratório sempre que necessário, além do companheirismo e carinho. Aos funcionários do Centro de Física e Investigação Tecnológica (CEFITEC) da Universidade Nova de Lisboa (UNL), Paula Correia e do Departamento de Física, Helena Cunha, Fátima Silva e Arez da Silva, pela disposição e ajuda sempre que necessário.

Ao Dr. Fernando Castro de Araújo, pelo convite para conhecer o Laboratory of Functional Polymers do Swiss Federal Institute of Materials Testing and Research (EMPA) em Dübendorf, Suíça, além de toda hospitalidade e amizade.

À minha mãe Maria da Penha Prado Pinto Alliprandini, à minha esposa Geysa Telma Couto Lacerda e à minha filha Ana Vitória Couto Lacerda Alliprandini que tornaram possível o caminho trilhado até aqui.

À Capes pelo suporte financeiro para a realização deste trabalho.

Resumo

Neste trabalho demonstramos as potencialidades da técnica de elipsometria de emissão no escopo da teoria de Stokes do campo eletromagnético para o estudo fotofísico de materiais luminescentes, além de introduzir uma nova metodologia utilizando um quarto de onda acromático. Ainda mais, a utilização de luz linearmente polarizada permitiu “seletivamente” o estudo de vários processos fotofísicos, tais como, os processos relacionados à transferência de energia. A utilização desta técnica torna possível caracterizar completamente o estado de polarização da luz emitida por estes materiais. Mostramos que é possível com a elipsometria de emissão estudar a anisotropia molecular, transição de fase, processos de transferência de energia e solvatação. Verificamos, também, que a técnica de elipsometria de emissão permite determinar a direção do alinhamento molecular de sistemas fluorescentes anisotrópicos, calcular o fator de anisotropia e de assimetria da emissão. Investigamos a emissão de corantes dissolvidos em cristais líquidos, mostrando os efeitos do alinhamento molecular sobre as propriedades de absorção e emissão dos mesmos. Além disso, determinamos a direção de alinhamento dos cristais líquidos e a temperatura de transição de fase destes através da técnica de elipsometria de emissão. Estudamos a emissão do poly[2-metóxi-5-(2-etilhexilóxi)-1,4-fenilenovinileno], ou seja, o MEH-PPV, em solução e observamos uma emissão parcialmente polarizada, resultado surpreendente para um meio homogêneo e isotrópico, sendo este resultado associado aos processos de difusão molecular. Outro material estudado foi o poli(*p*-fenilenovinileno), ou PPV, onde verificamos o efeito da concentração e do tamanho do contra-íon em filmes *casting*, mostrando que a técnica de elipsometria de emissão permitiu estudar os processos de transferência de energia e/ou difusão dos portadores de carga dependentes do contra-íon. Finalmente, através da técnica de elipsometria de emissão foi possível investigar os efeitos dos solventes e das matrizes poliméricas nos processos de transferência de energia e/ou difusão dos éxcitons.

Palavras-chave: elipsometria de emissão; parâmetros de Stokes; cristal líquido; benzotiadiazol; poly[2-metóxi-5-(2-etilhexilóxi)-1,4-fenilenovinileno] (MEH-PPV); poli(*p*-fenilenovinileno); Lapps16 (PPV); metacrilatos.

Abstract

In this work we demonstrated the potential of the emission ellipsometry in the scope of the Stokes theory for electromagnetic field to the photophysics study of luminescent materials, in addition we introduce a new methodology using an achromatic quarter-wave plate. Moreover, the use of linearly polarized light allowed "selectively" the study of various photophysical processes, such as the processes related to energy transfer. The use of this technique becomes possible to completely characterize the polarization state of the emitted light for these materials. We show that is possible with the emission ellipsometry study the molecular anisotropy, phase transition, energy transfer processes and solvation. We also verified that the emission ellipsometry technique allows the determination of the molecular alignment direction for anisotropic fluorescent systems, calculate the anisotropy and emission dissymmetry factor. We investigated the emission of dyes dissolved in liquid crystals, showing the effects of molecular alignment on these absorption and emission properties. In addition, we determine the direction of alignment of liquid crystals and the phase transition temperature using the emission ellipsometry technique. We study the emission of poly[2-methoxy-5-((20-ethylhexyl)oxy)-1,4-phenylenevinylene] (MEHPPV) in solution and observed a partially polarized emission, surprising result for an isotropic and homogeneous media and this result is associated with the processes of molecular diffusion. Another material studied was the poly(p-phenylene vinylene) (PPV) where we observed the effect of concentration and size of the counter-ion in casting films, showing that the emission ellipsometry technique allowed to study the carrier diffusion and/or energy transfer processes dependent on the counter-ion. Finally, using the emission ellipsometry technique it was possible investigate the solvents and methacrylates effects on the carrier diffusion and/or energy transfer processes.

Key-words: emission ellipsometry; Stokes parameters; liquid crystals; benzothiadiazole; poly[2-methoxy-5-((20-ethylhexyl)oxy)-1,4-phenylenevinylene] (MEHPPV), poly(p-phenylene vinylene) (PPV); methacrylates.

Lista de Figuras

Figura 2.1.1 Diagrama de Perrin-Jablonski com as indicações dos possíveis processos que ocorrem entre a absorção e emissão [17].	11
Figura 2.1.2 Diagrama de energia dos orbitais moleculares e as transições eletrônicas possíveis [17].	13
Figura 2.1.3 Esquema da medida da anisotropia de fluorescência para o esquema formato L. MC é o monocromador, à direita e na parte de baixo está o referencial adotado e relação ao laboratório [18].	14
Figura 2.1.4 Fluoróforo numa direção arbitrária num sistema de coordenadas cartesianas [18].	16
Figura 2.2.1 Uma placa birrefringente intercalada entre dois polarizadores.	23
Figura 2.3.1 Luz circularmente polarizada (a) à esquerda, ocorre quando a onda está aproximando-se de um observador e parecer estar rodando no sentido horário e (b) à direita.	26
Figura 2.4.1 Esquema de propagação de uma onda eletromagnética e a medida dos parâmetros de Stokes utilizando uma placa quarto de onda que é rodada por um ângulo θ e um polarizador P linear.	28
Figura 2.4.2 Figura da elipse de polarização	30
Figura 2.4.3 Esquema para medida de dicroísmo circular através dos parâmetros de Stokes, onde I_0 é a intensidade do feixe de luz incidente na amostra, I_t é a intensidade do feixe transmitido, C é a placa quarto de onda que é rodada e P é o polarizador.	33
Figura 2.5.1 Cristal líquido apresenta uma ordem molecular intermediário ente os sólidos cristalinos e os líquidos isotrópicos [55].	37
Figura 2.5.2 Director n , definido como um vetor unitário na direção preferencial onde as moléculas do cristal líquido estão preferencialmente orientadas.	38
Figura 2.5.3 Dependência típica da temperatura do parâmetro de ordem S para um cristal líquido nemático T_{NI} é a temperatura de transição de fase: nemático-isotrópico [58].	38
Figura 2.5.4 Arranjo das moléculas nas mesofases: nemática (a) e colestérica (b).	39
Figura 2.5.5 Fases eméticas A (a), B (b) e C (c) do cristal líquido.	40
Figura 2.5.6 Exemplo de estados que podem passar alguns cristais líquidos, com $T_4 > T_3 > T_2 > T_1$.	40

Figura 2.6.1 Estrutura química idealizada do PPV	41
Figura 2.6.2 Estrutura química do monômero do MEH-PPV	41
Figura 3.1.1 Estruturas dos (a) 4,7 Bis(2-(4-(deciloxi)fenil)etnil)-[2,1,3]-benzotiadiazol e (b) 4,7-Bis(2-(4-(4-decylpiperazinil)fenil)etnil)-[2,1,3]-benzotiadiazol.....	44
Figura 3.1.2 Estrutura dos cristais líquidos comerciais 5CB, mostrada em destaque no retângulo menor e o E7 que é uma mistura de vários outros cristais, inclusive o 5CB, sendo que a porcentagem de cada um é mostrado na figura.	44
Figura 3.1.3 Esquema de montagem da cela do cristal líquido.....	45
Figura 3.1.4 Esquema 1: Rota de síntese química do polímero precursor do PPV, o PTHT. Esquema 2: estrutura química final esperada após o processo de polimerização do PTHT [72].	47
Figura 3.1.5 Esquema do processo de conversão do PPV à baixa temperatura: (i) esquema da rota convencional de tratamento térmico para obter PPV; (ii) adição do DBS ao PTHT; (iii) processo de eliminação do grupo de saída tetrahidrotitiofeno complexado com o contra-íon DBS a baixas temperaturas (110°C) em tempos rápidos (30min)[72, 75-80]......	48
Figura 3.1.6 Estrutura química do a) LaPPS16, b) PMMA, c) PEMA, d) PiPMA.....	49
Figura 3.2.1 Esquema do aparato experimental utilizado nas medidas de fotoluminescência, onde L_1 e L_2 são lentes biconvexas usadas para colimar a luz emitida pela amostra	51
Figura 3.2.2 Processo de fluorescência em sistemas atômicos com a emissão de um fóton. Onde $h\nu_{exc}$ é a energia do fóton de excitação, $h\nu_{\omega}$ é a energia do fônon e $h\nu_{em}$ é a energia do fóton emitido	52
Figura 3.2.3 Montagem do aparato experimental utilizado nas medidas de fotoluminescência polarizada, onde L_1 e L_2 são lentes biconvexas e P é polarizador.....	52
Figura 3.2.4 Esquema de um dos aparatos experimentais utilizados para as medidas de absorção.....	54
Figura 3.2.5 Esquema para medidas de absorção polarizada utilizando um laser de Ar^+ verticalmente polarizado e um <i>powermeter</i>	54
Figura 3.2.6 Aparato experimental para o experimento de elipsometria	55
Figura 3.2.7 Aparato experimental para o experimento de elipsometria, com excitação de luz circularmente polarizada, montagem semelhante à da elipsometria, mas agora é colocada uma placa quarto de onda C_1 com seu eixos a $\pm 45^\circ$ em relação á polarização do feixe do laser, antes deste atingir a amostra.	56

Figura 4.1.1 Absorção não polarizada do benzotiadiazol 5A dissolvido no cristal líquido E7 em diferentes concentrações molares	58
Figura 4.1.2 Absorção normalizada do benzotiadiazol 5A em solução [73] e dissolvido no CL E7.....	59
Figura 4.1.3 Absorção não polarizada do benzotiadiazol 5A dissolvido no cristal líquido 5CB em diferentes concentrações molares	59
Figura 4.1.4 Valor da absorção em $488nm$ em diferentes concentrações de benzotiadiazol dissolvido no cristal líquido E7.....	60
Figura 4.1.5 Absorção normalizada do benzotiadiazol 1A em solução [73] e dissolvido no CL E7.....	61
Figura 4.1.6 Absorção não polarizada do benzotiadiazol1A dissolvido no crista líquido E7 em diferentes concentrações molares.....	61
Figura 4.1.7 Absorção não polarizada do benzotiadiazol 1A dissolvido no cristal líquido 5CB em diferentes concentrações molares.....	62
Figura 4.1.8 Razão dicróica δ e parâmetro de ordem molecular β calculado em $\lambda_D = 488nm$ para amostras com diferentes concentrações molares de benzotiadiazol 5A dissolvido no cristal líquido E7 em diferentes concentrações.....	63
Figura 4.1.9 Espectro de absorção polarizada para o benzotiadiazol 5A com concentração de 0,025% dissolvido no cristal líquido E7.....	63
Figura 4.1.10 Espectros de (a) fotoluminescência e (b) fotoluminescência normalizada do benzotiadiazol5A dissolvido no cristal líquido E7 em diferentes concentrações molares, sendo a excitação em $457nm$	64
Figura 4.1.11 Espectro de (a) fotoluminescência e (b) fotoluminescência normalizada do benzotiadiazol5A dissolvido no cristal líquido 5CB em diferentes concentrações molares, sendo a excitação em $457nm$	64
Figura 4.1.12 Espectro de (a) fotoluminescência e (b) fotoluminescência normalizada do benzotiadiazol 1A dissolvido no cristal líquido E7 em diferentes concentrações molares, sendo a excitação em $457nm$	65
Figura 4.1.13 Espectro de (a) fotoluminescência e (b) fotoluminescência normalizada do benzotiadiazol 1A dissolvido no cristal líquido 5CB em diferentes concentrações molares, sendo a excitação em $457nm$	65

- Figura 4.1.14** Fotoluminescência polarizada para a amostra com concentração molar de 0,025% do benzotiadiazol5A dissolvido no CL E7. A amostra foi excitada com luz polarizada linearmente paralela (P_{\parallel}) e perpendicular (P_{\perp}) à direção de alinhamento e a luz emitida foi coletada com o polarizador paralelo (E_{\parallel}) e perpendicular (E_{\perp}) à direção de alinhamento. 68
- Figura 4.1.15** Fotoluminescência polarizada para a amostra com concentração molar de 0,025% do benzotiadiazol 1A dissolvido no CL E7. A amostra foi excitada com luz polarizada linearmente paralela (P_{\parallel}) e perpendicular (P_{\perp}) à direção de alinhamento e a luz emitida foi coletada com o polarizador paralelo (E_{\parallel}) e perpendicular (E_{\perp}) à direção de alinhamento. 70
- Figura 4.1.16** Medidas de elipsometria de emissão para o benzotiadiazol 5A dissolvido no CL E7 na concentração de 0,025% molar na temperatura ambiente. A amostra foi excitada em 457nm, com a excitação (a) paralela e (b) perpendicular à direção de alinhamento do cristal líquido, sendo a emissão coletada em 633nm. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2). 72
- Figura 4.1.17** Medidas de elipsometria de emissão para o benzotiadiazol 5A dissolvido no CL E7 na concentração de 0,025% molar na temperatura ambiente. A amostra foi excitada com luz não polarizada, sendo a emissão coletada em 633nm. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2). 72
- Figura 4.1.18** Medidas de elipsometria obtidas para o benzotiadiazol 5A dissolvido no CL 5E7 na concentração de 0,025% molar. A amostra foi excitada em 457nm, com a excitação paralela à direção de alinhamento do cristal líquido, sendo a potência do laser de excitação de 10mW, sendo a emissão coletada em 613nm. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2). 83
- Figura 4.1.19** Valor do parâmetro S_0 em função da potência de excitação para o benzotiadiazol 5A dissolvido no CL E7 na concentração de 0,025%, sendo a amostra excitada em 457nm e a emissão coletada em 613nm. 86
- Figura 4.1.20** Valor do parâmetro S_0 em função da potência de excitação para o benzotiadiazol 1A dissolvido no CL E7 na concentração de 0,025%, sendo a amostra excitada em 457nm e a emissão coletada em 613nm. 89
- Figura 4.1.21** Medidas de elipsometria obtidas para o benzotiadiazol 5A dissolvido no CL 5E7 na concentração de 0,25% molar à temperatura de 70°C. A amostra foi excitada com uma luz não

- polarizada e a emissão coletada em 633nm e o polarizador na frente do espectrofotômetro foi colocado na horizontal em relação ao referencial do laboratório. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2). 90
- Figura 4.1.22** Medidas de elipsometria obtidas para o benzotiadiazol 5A dissolvido no CL E7 na concentração de 0,025% molar à temperatura de 70°C . A amostra foi excitada em 457nm , com a excitação (a) paralela e (b) perpendicular à direção de alinhamento do cristal líquido, sendo a emissão coletada em 633nm e o polarizador na frente do espectrofotômetro foi colocado na horizontal em relação ao referencial do laboratório. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2). 90
- Figura 4.1.23** Grau de polarização para o benzotiadiazol 5A dissolvido no CL E7 na concentração de 0,025% molar para diferentes temperaturas. A amostra foi excitada em 457nm com polarização paralela ao alinhamento do cristal líquido e a emissão coletada em 633nm . O *inset* mostra a primeira derivada do parâmetro P no intervalo de temperatura aplicado. 92
- Figura 4.2.1** Espectro de absorção para o MEH-PPV em solução de THF com concentração de $0,016\text{g/L}$ 94
- Figura 4.2.2** Absorção polarizada para o MEH-PPV em solução de THF com concentração de $0,016\text{g/L}$, onde a linha tracejada representa a absorção de luz polarizada horizontalmente e a linha contínua a absorção de luz polarizada verticalmente. 94
- Figura 4.2.3** Espectro da fotoluminescência normalizada para a solução de MEH-PPV em THF com as concentrações de $0,016\text{g/L}$ (linha pontilhada) e $0,4\text{g/L}$ (linha contínua). 95
- Figura 4.2.4** Fotoluminescência normalizada para o MEH-PPV dissolvido em um solvente formado por diferentes quantidades de nitrobenzeno e THF, em função da porcentagem presente de nitrobenzeno no solvente. 96
- Figura 4.2.5** Fotoluminescência para o MEH-PPV dissolvido em apenas THF e em um solvente formado por 80% de THF e 20% de nitrobenzeno. 96
- Figura 4.2.6** Fotoluminescência polarizada para o MEH-PPV em solução de THF com a concentração de $0,016\text{g/L}$, onde a linha tracejada corresponde à emissão na horizontal e a contínua à emissão na vertical. 97
- Figura 4.2.7** Medidas de elipsometria obtidas para o MEH-PPV em solução de THF com concentração de $0,016\text{g/L}$. A amostra foi excitada em 488nm e a emissão coletada em 543nm . Os

quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2), onde (a) são as medidas para a cubeta de quartzo e (b) para a cubeta de vidro..... 98

Figura 4.2.8 Medidas de elipsometria obtidas para o MEH-PPV em solução de THF com concentração de 0,016g/L. A amostra foi excitada em 488nm e a emissão coletada em 543nm. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2), onde (a) são as medidas para a cubeta de quartzo e (b) para a cubeta de vidro..... 100

Figura 4.2.9 Medidas de elipsometria obtidas para o MEH-PPV em solução de THF com concentração de 0,2g/L. A amostra foi excitada em 488nm com potência de 34mW e a emissão coletada em 543nm. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2)..... 101

Figura 4.2.10 Grau de polarização em função da potência de excitação. Sendo que para este experimento a concentração utilizada foi de 0,2g/L, o comprimento de onda de excitação foi de 488nm e a emissão coletada em 543nm..... 103

Figura 4.2.11 Gráfico dos valores de S_0 em função da potência de excitação. Sendo que para este experimento a concentração utilizada foi de 0,2g/L, o comprimento de onda de excitação foi de 488nm e a emissão coletada em 543nm..... 104

Figura 4.2.12 Gráfico da elipsometria para o MEH-PPV em solução de THF com concentração de 0,2mg/mL, com excitação de 488nm, polarizador vertical e placa de onda de 543nm. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2). 104

Figura 4.2.13 Grau de polarização P em função da concentração para o MEH-PPV em solução de THF. As amostras foram excitadas em 488nm e o sinal da elipsometria foi coletado em 543nm. 106

Figura 4.2.14 Medidas de elipsometria para o MEH-PPV em solução de nitrobenzeno com concentração de 0,2g/L. A amostra foi excitada em 488nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 543nm. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2)..... 107

Figura 4.2.15 Grau de polarização em função da porcentagem de nitrobenzeno diluído em THF. A amostra foi excitada em 488nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 543nm. 110

Figura 4.2.16 Medidas de elipsometria para o MEH-PPV em solução de THF, onde a amostra foi excitada com uma luz não polarizada. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).	111
Figura 4.3.1 Espectro de absorção do PTHT, à temperatura ambiente antes da conversão térmica (a), convertido à temperatura de 100°C (b) e convertido à temperatura de 200°C (c).	114
Figura 4.3.2 Espectro de absorção do PTHT-DBS em função da concentração de DBS, a proporção entre mols de PTHT e mols de DBS estão indicadas entre parênteses na frente das porcentagens de DBS.	114
Figura 4.3.3 Espectros de absorção do PTHT-DBS, sem conversão térmica, para as quantidades de (a) 769% (1mol de PTHT para 5 mols de DBS), (b) 1538% (1mol de PTHT para 10 mols de DBS), (c) 2307% (1mol de PTHT para 15 mols de DBS) e (d) 3076% em massa de DBS (1mol de PTHT para 20 mols de DBS).	115
Figura 4.3.4 Espectro de absorção para a solução do sal puro (DBS).	116
Figura 4.3.5 Espectros de absorção do PTHT-DBS, tratado termicamente a 100°C, com (a) 15% e 31% e (b) 154% a 615% em massa de DBS, a proporção entre mols de PTHT e mols de DBS estão indicadas dentro dos parênteses, respectivamente.	117
Figura 4.3.6 Espectros de absorção do PTHT-DBS, tratado termicamente a 100°C, com (a) 769%, (b) 1538%, (c) 2307% e (d) 3076% em massa de DBS acrescido, a proporção entre mols de PTHT e mols de DBS estão indicadas abaixo das porcentagens.	117
Figura 4.3.7 Espectros de absorção do PTHT-DBS convertido a 200°C em função da concentração de DBS para as quantidades de (a) 15% e 31% e (b) de 154% a 615% em massa de DBS, a proporção entre mols de PTHT e mols de DBS estão indicadas dentro dos parênteses, respectivamente.	118
Figura 4.3.8 Espectros de absorção do PTHT-DBS convertido a 200°C em função da concentração de DBS para as quantidades de (a) 769%, (b) 1538%, (c) 2307% e (d) 3076% em massa de DBS.	118
Figura 4.3.9 Espectros de absorção polarizada para o PTHT-DBS não convertido para diferentes adições de DBS, a porcentagem da adição do sal em massa está indicada em cada gráfico e abaixo da porcentagem está indicado a relação de mols de PTHT para mols de DBS, respectivamente.	120

- Figura 4.3.10** Espectros de absorção polarizada para o PTHT-DBS convertido a 100°C para diferentes adições de DBS, a porcentagem da adição do sal em massa está indicada em cada gráfico e abaixo da porcentagem está indicado a relação de mols de PTHT para mols de DBS, respectivamente. 121
- Figura 4.3.11** Espectros de absorção polarizada para o PTHT-DBS convertido a 200°C para diferentes adições de DBS, a porcentagem da adição do sal em massa está indicada em cada gráfico e abaixo da porcentagem está indicado a relação de mols de PTHT para mols de DBS, respectivamente. 122
- Figura 4.3.12** PL normalizada do PTHT e do PTHT-DBS não convertido, nos gráficos (a) à (i) compara a PL do PTHT-DBS com a do PTHT, em função da porcentagem em massa de DBS (valor que está na legenda dentro dos parênteses)..... 124
- Figura 4.3.13** Fotoluminescência normalizada do PTHT e do PTHT-DBS convertido a 100°C, nos gráficos (a) à (i) compara a PL do PTHT-DBS com a do PTHT, em função da porcentagem em massa de DBS (valor que está na legenda dentro dos parênteses). 126
- Figura 4.3.14** Espectros da PL do PPV após a conversão térmica a 200°C para diferentes concentração de DBS, a porcentagem em massa de DBS está indicada em cada gráfico e a proporção que se encontra entre parênteses na frente das porcentagens indica o número de mols de PTHT e DBS, respectivamente..... 128
- Figura 4.3.15** Medidas de elipsometria para o PTHT-DBS não convertido, com a concentração de 1mol de PTHT para 3 mols de DBS, ou seja, com o acréscimo de 461% de DBS em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm.Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2)..... 130
- Figura 4.3.16** Grau de polarização e centro de massa espectral da fotoluminescência para o PTHT-DBS não convertido, gráfico montado a partir das tabelas 4.3.1 e4.3.4. 133
- Figura 4.3.17** Medidas de elipsometria para o PTHT-DBS convertido à 100°C, com a concentração de 1mol de PTHT para 3 mols de DBS, ou seja, com o acréscimo de 461% de DBS em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear

(a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).	134
Figura 4.3.18 Medidas de elipsometria para o PTHT-DBS convertido à 200°C, com a concentração de 1mol de PTHT para 3 mols de DBS, ou seja, com o acréscimo de 461% de DBS em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).	134
Figura 4.3.19 Grau de polarização e centro de massa espectral da fotoluminescência para o PTHT-DBS convertido a 100°C, gráfico montado a partir das tabelas 4.3.3 e 4.3.6.	136
Figura 4.3.20 Grau de polarização da luz emitida pelo PTHT-DBS convertido a 200°C, gráfico montado a partir das tabelas 4.3.7 e 4.3.8.	137
Figura 4.3.21 Absorção do PTHT, à temperatura ambiente antes da conversão térmica (a), convertido à temperatura de 100°C (b) e convertido à temperatura de 200°C (c)	141
Figura 4.3.22 Absorbância do PTHT-LiCl, sem tratamento térmico, em função da concentração de LiCl, onde as porcentagens, indicam a porcentagem em massa de LiCl que foi acrescido e o número entre parênteses indica o número de mols de LiCl para 1 mol de PTHT.	142
Figura 4.3.23 Absorbância normalizada do PTHT-LiCl, tratadas termicamente à 100°C, em função da concentração de LiCl, onde as porcentagens, indicam a porcentagem em massa de LiCl que foi acrescido e o número entre parênteses indica o número de mols de LiCl para 1 mol de PTHT.	143
Figura 4.3.24 Absorbância normalizada do PTHT-LiCl, tratadas termicamente à 200°C, em função da concentração de LiCl, onde as porcentagens, indicam a porcentagem em massa de LiCl que foi acrescido e o número entre parênteses indica o número de mols de LiCl para 1 mol de PTHT.	144
Figura 4.3.25 Espectros de PL normalizada para as amostras de PTHT-LiCl não convertidas, onde as curvas foram deslocadas para melhor visualização. Estão indicadas na figura as porcentagens em massa de LiCl acrescido e os números entre parênteses na frente das porcentagens indicam o número de mols de LiCl para 1 mol de PTHT.	145
Figura 4.3.26 Espectros de PL normalizada para as amostras de PTHT-LiCl convertidas a (a) 100°C e a (b) 200°C onde as curvas foram deslocadas para melhor visualização. Estão indicadas	

na figura as porcentagens em massa de LiCl acrescido e os números entre parênteses na frente das porcentagens indicam o número de mols de LiCl para 1 mol de PTHT.	147
Figura 4.3.27 Medidas de elipsometria para o PTHT-LiCl não convertido, com a concentração de 1mol de PTHT para 5 mols de LiCl, ou seja, com o acréscimo de 93,6% de LiCl em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).	149
Figura 4.3.28 Grau de polarização da luz emitida pelo PTHT-LiCl, não convertido, em função da concentração de LiCl.	150
Figura 4.3.29 Medidas de elipsometria para o PTHT-LiCl convertido à 100°C, com a concentração de 1mol de PTHT para 5 mols de LiCl, ou seja, com o acréscimo de 93,6% de LiCl em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).	152
Figura 4.3.30 Grau de polarização da luz emitida pelo PTHT-LiCl, convertido à 100°C, em função da concentração de LiCl.	154
Figura 4.3.31 Medidas de elipsometria para o PTHT-LiCl convertido à 200°C, com a concentração de 1mol de PTHT para 5 mols de LiCl, ou seja, com o acréscimo de 93,6% de LiCl em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).	155
Figura 4.3.32 Grau de polarização da luz emitida pelo PTHT-LiCl, convertido à 200°C, em função da concentração de LiCl, gráfico construído a partir da tabela 4.3.17.	157
Figura 4.4.1 Absorção do Lapps16 com os seguintes metacrilatos (a) PMMA, (b) PEMA e (c) PiPMA em THF e em tolueno.	159
Figura 4.4.2 Espectros de absorção do Lapps16 em função dos metacrilatos utilizando (a) THF como solvente e (b) o tolueno como solvente.	160

- Figura 4.4.3** Espectros de absorção e PLE para as amostras de (a) Lapps16/PMMA (b) PEMA e (c) PiPMA utilizando o THF como solvente e sinal da PLE foi coletado em 510nm, 505nm e 500nm para as amostras de PMMA, PEMA e PiPMA, respectivamente. 161
- Figura 4.4.4** Espectros de absorção e PLE para as amostras de (a) Lapps16/PMMA (b) PEMA e (c) PiPMA utilizando o tolueno como solvente e o sinal da PLE foi coletado em 500nm..... 162
- Figura 4.4.5** Espectros de absorção polarizada para o Lapps16/PMMA quando é utilizado o (a) THF e o (b) tolueno como solventes. 163
- Figura 4.4.6** Espectros de absorção polarizada para o Lapps16/PEMA quando é utilizado o (a) THF e o (b) tolueno como solventes. 163
- Figura 4.4.7** Espectros de absorção polarizada para o Lapps16/PiPMA quando é utilizado o (a) THF e o (b) tolueno como solventes. 164
- Figura 4.4.8** Medidas de fotoluminescência do Lapps16 em metacrilatos quando utilizados como solvente (a) o THF e (b) o tolueno. 165
- Figura 4.4.9** Medidas de fotoluminescência de excitação (PLE) e de fotoluminescência para as amostras de (a) Lapps16/PMMA, (b) Lapps16/PEMA e (c) Lapps16/PiPMA, quando utilizado o THF como solvente. Nas figuras estão indicados os comprimentos de onda em que o sinal de PLE foi coletado e o comprimento de onda de excitação para a PL. 166
- Figura 4.4.10** Medidas de fotoluminescência de excitação (PLE) e de fotoluminescência para as amostras de (a) Lapps16/PMMA, (b) Lapps16/PEMA e (c) Lapps16/PiPMA, quando utilizado o tolueno como solvente. Nas figuras estão indicados os comprimentos de onda em que o sinal de PLE foi coletado e o comprimento de onda de excitação para a PL. 167
- Figura 4.4.11** Medidas de elipsometria para o Lapps16/PMMA-THF. A amostra foi excitada em 450nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 505nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2). 168
- Figura 4.4.12** Medidas de elipsometria para o Lapps16/PMMA-Tolueno. A amostra foi excitada em 450nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 505nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2). 168

- Figura A.1.1** Espectro de fotoluminescência polarizada para o benzotiadiazol 5A dissolvido no CL E7 com concentração molar de 0,0125%. A amostra foi excitada com luz polarizada linearmente paralela (P_{\parallel}) e perpendicular (P_{\perp}) à direção de alinhamento e a luz emitida foi coletada com o polarizador paralelo (E_{\parallel}) e perpendicular (E_{\perp}) à direção de alinhamento. 185
- Figura A.1.2** Espectro de fotoluminescência polarizada para o benzotiadiazol 5A dissolvido no CL E7 com concentração molar de 0,075%. A amostra foi excitada com luz polarizada linearmente paralela (P_{\parallel}) e perpendicular (P_{\perp}) à direção de alinhamento e a luz emitida foi coletada com o polarizador paralelo (E_{\parallel}) e perpendicular (E_{\perp}) à direção de alinhamento. 186
- Figura A.1.3** Espectro de fotoluminescência polarizada para o benzotiadiazol 5A dissolvido no CL E7 com concentração molar de 0,25%. A amostra foi excitada com luz polarizada linearmente paralela (P_{\parallel}) e perpendicular (P_{\perp}) à direção de alinhamento e a luz emitida foi coletada com o polarizador paralelo (E_{\parallel}) e perpendicular (E_{\perp}) à direção de alinhamento. 186
- Figura A.1.4** Espectro de fotoluminescência polarizada para o benzotiadiazol 1A dissolvido no CL E7 com concentração molar de 0,0125%. A amostra foi excitada com luz polarizada linearmente paralela (P_{\parallel}) e perpendicular (P_{\perp}) à direção de alinhamento e a luz emitida foi coletada com o polarizador paralelo (E_{\parallel}) e perpendicular (E_{\perp}) à direção de alinhamento. 187
- Figura A.1.5** Espectro de fotoluminescência polarizada para o benzotiadiazol 1A dissolvido no CL E7 com concentração molar de 0,075%. A amostra foi excitada com luz polarizada linearmente paralela (P_{\parallel}) e perpendicular (P_{\perp}) à direção de alinhamento e a luz emitida foi coletada com o polarizador paralelo (E_{\parallel}) e perpendicular (E_{\perp}) à direção de alinhamento. 187
- Figura A.1.6** Espectro de fotoluminescência polarizada para o benzotiadiazol 1A dissolvido no CL E7 com concentração molar de 0,075%. A amostra foi excitada com luz polarizada linearmente paralela (P_{\parallel}) e perpendicular (P_{\perp}) à direção de alinhamento e a luz emitida foi coletada com o polarizador paralelo (E_{\parallel}) e perpendicular (E_{\perp}) à direção de alinhamento. 188
- Figura A.1.7** Espectro de fotoluminescência polarizada para o benzotiadiazol 5A dissolvido no CL 5CB com concentração molar de 0,0125%. A amostra foi excitada com luz polarizada linearmente paralela (P_{\parallel}) e perpendicular (P_{\perp}) à direção de alinhamento e a luz emitida foi coletada com o polarizador paralelo (E_{\parallel}) e perpendicular (E_{\perp}) à direção de alinhamento. 188
- Figura A.1.8** Espectro de fotoluminescência polarizada para o benzotiadiazol 5A dissolvido no CL 5CB com concentração molar de 0,025%. A amostra foi excitada com luz polarizada

linearmente paralela (P_{\parallel}) e perpendicular (P_{\perp}) à direção de alinhamento e a luz emitida foi coletada com o polarizador paralelo (E_{\parallel}) e perpendicular (E_{\perp}) à direção de alinhamento..... 189

Figura A.1.9 Espectro de fotoluminescência polarizada para o benzotiadiazol 5A dissolvido no CL 5CB com concentração molar de 0,075%. A amostra foi excitada com luz polarizada linearmente paralela (P_{\parallel}) e perpendicular (P_{\perp}) à direção de alinhamento e a luz emitida foi coletada com o polarizador paralelo (E_{\parallel}) e perpendicular (E_{\perp}) à direção de alinhamento..... 189

Figura A.1.10 Espectro de fotoluminescência polarizada para o benzotiadiazol 5A dissolvido no CL 5CB com concentração molar de 0,25%. A amostra foi excitada com luz polarizada linearmente paralela (P_{\parallel}) e perpendicular (P_{\perp}) à direção de alinhamento e a luz emitida foi coletada com o polarizador paralelo (E_{\parallel}) e perpendicular (E_{\perp}) à direção de alinhamento..... 190

Figura A.1.11 Espectro de fotoluminescência polarizada para o benzotiadiazol 1A dissolvido no CL 5CB com concentração molar de 0,0125%. A amostra foi excitada com luz polarizada linearmente paralela (P_{\parallel}) e perpendicular (P_{\perp}) à direção de alinhamento e a luz emitida foi coletada com o polarizador paralelo (E_{\parallel}) e perpendicular (E_{\perp}) à direção de alinhamento..... 190

Figura A.1.12 Espectro de fotoluminescência polarizada para o benzotiadiazol 1A dissolvido no CL 5CB com concentração molar de 0,025%. A amostra foi excitada com luz polarizada linearmente paralela (P_{\parallel}) e perpendicular (P_{\perp}) à direção de alinhamento e a luz emitida foi coletada com o polarizador paralelo (E_{\parallel}) e perpendicular (E_{\perp}) à direção de alinhamento..... 191

Figura A.1.13 Espectro de fotoluminescência polarizada para o benzotiadiazol 1A dissolvido no CL 5CB com concentração molar de 0,075%. A amostra foi excitada com luz polarizada linearmente paralela (P_{\parallel}) e perpendicular (P_{\perp}) à direção de alinhamento e a luz emitida foi coletada com o polarizador paralelo (E_{\parallel}) e perpendicular (E_{\perp}) à direção de alinhamento..... 191

Figura A.1.14 Espectro de fotoluminescência polarizada para o benzotiadiazol 1A dissolvido no CL 5CB com concentração molar de 0,25%. A amostra foi excitada com luz polarizada linearmente paralela (P_{\parallel}) e perpendicular (P_{\perp}) à direção de alinhamento e a luz emitida foi coletada com o polarizador paralelo (E_{\parallel}) e perpendicular (E_{\perp}) à direção de alinhamento..... 192

Figura A.1. 15 Medidas de elipsometria obtidas para o benzotiadiazol 5A dissolvido no CL E7 na concentração de 0,0125% molar na temperatura ambiente. A amostra foi excitada em 457nm, com a excitação (a) paralela e (b) perpendicular à direção de alinhamento do cristal líquido,

sendo a emissão coletada em 633nm. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2). 192

Figura A.1.16 Medidas de elipsometria obtidas para o benzotiadiazol5A dissolvido no CL E7 na concentração de 0,075% molar na temperatura ambiente. A amostra foi excitada em 457nm, com a excitação (a) paralela e (b) perpendicular à direção de alinhamento do cristal líquido, sendo a emissão coletada em 633nm. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2). 193

Figura A.1.17 Medidas de elipsometria obtidas para o benzotiadiazol 5A dissolvido no CL E7 na concentração de 0,15% molar na temperatura ambiente. A amostra foi excitada em 457nm, com a excitação (a) paralela e (b) perpendicular à direção de alinhamento do cristal líquido, sendo a emissão coletada em 633nm. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2). 193

Figura A.1.18 Medidas de elipsometria obtidas para o benzotiadiazol 5A dissolvido no CL E7 na concentração de 0,20% molar na temperatura ambiente. A amostra foi excitada em 457nm, com a excitação (a) paralela e (b) perpendicular à direção de alinhamento do cristal líquido, sendo a emissão coletada em 633nm. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2). 194

Figura A.1.19 Medidas de elipsometria obtidas para o benzotiadiazol5A dissolvido no CL E7 na concentração de 0,25% molar na temperatura ambiente. A amostra foi excitada em 457nm, com a excitação (a) paralela e (b) perpendicular à direção de alinhamento do cristal líquido, sendo a emissão coletada em 633nm. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2). 194

Figura A.1.20 Medidas de elipsometria obtidas para o benzotiadiazol 1A dissolvido no CL E7 na concentração de 0,0125% molar na temperatura ambiente. A amostra foi excitada em 457nm, com a excitação (a) paralela e (b) perpendicular à direção de alinhamento do cristal líquido, sendo a emissão coletada em 543nm. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2). 195

Figura A.1.21 Medidas de elipsometria obtidas para o benzotiadiazol 1A dissolvido no CL E7na concentração de 0,025% molar na temperatura ambiente. A amostra foi excitada em 457nm, com a excitação (a) paralela e (b) perpendicular à direção de alinhamento do cristal líquido, sendo a

- emissão coletada em 543nm. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2). 195
- Figura A.1.22** Medidas de elipsometria obtidas para o benzotiadiazol 1A dissolvido no CL E7 na concentração de 0,075% molar na temperatura ambiente. A amostra foi excitada em 457nm, com a excitação (a) paralela e (b) perpendicular à direção de alinhamento do cristal líquido, sendo a emissão coletada em 543nm. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2). 196
- Figura A.1.23** Medidas de elipsometria obtidas para o benzotiadiazol 1A dissolvido no CL E7 na concentração de 0,075% molar na temperatura ambiente. A amostra foi excitada em 457nm, com a excitação (a) paralela e (b) perpendicular à direção de alinhamento do cristal líquido, sendo a emissão coletada em 543nm. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2). 196
- Figura A.1.24** Medidas de elipsometria obtidas para o benzotiadiazol 5A dissolvido no CL 5CB na concentração de 0,0125% molar na temperatura ambiente. A amostra foi excitada em 457nm, com a excitação (a) paralela e (b) perpendicular à direção de alinhamento do cristal líquido, sendo a emissão coletada em 633nm. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2). 197
- Figura A.1.25** Medidas de elipsometria obtidas para o benzotiadiazol 5A dissolvido no CL 5CB na concentração de 0,025% molar na temperatura ambiente. A amostra foi excitada em 457nm, com a excitação (a) paralela e (b) perpendicular à direção de alinhamento do cristal líquido, sendo a emissão coletada em 633nm. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2). 197
- Figura A.1.26** Medidas de elipsometria obtidas para o benzotiadiazol 5A dissolvido no CL 5CB na concentração de 0,075% molar na temperatura ambiente. A amostra foi excitada em 457nm, com a excitação (a) paralela e (b) perpendicular à direção de alinhamento do cristal líquido, sendo a emissão coletada em 633nm. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2). 198
- Figura A.1.27** Medidas de elipsometria obtidas para o benzotiadiazol 5A dissolvido no CL 5CB na concentração de 0,075% molar na temperatura ambiente. A amostra foi excitada em 457nm, com a excitação (a) paralela e (b) perpendicular à direção de alinhamento do cristal líquido,

sendo a emissão coletada em 633nm. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2). 198

Figura A.1.28 Medidas de elipsometria obtidas para o benzotiadiazol 1A dissolvido no CL 5CB na concentração de 0,0125% molar na temperatura ambiente. A amostra foi excitada em 457nm, com a excitação (a) paralela e (b) perpendicular à direção de alinhamento do cristal líquido, sendo a emissão coletada em 543nm. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2). 199

Figura A.1.29 Medidas de elipsometria obtidas para o benzotiadiazol 1A dissolvido no CL 5CB na concentração de 0,025% molar na temperatura ambiente. A amostra foi excitada em 457nm, com a excitação (a) paralela e (b) perpendicular à direção de alinhamento do cristal líquido, sendo a emissão coletada em 543nm. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2). 199

Figura A.1.30 Medidas de elipsometria obtidas para o benzotiadiazol 1A dissolvido no CL 5CB na concentração de 0,075% molar na temperatura ambiente. A amostra foi excitada em 457nm, com a excitação (a) paralela e (b) perpendicular à direção de alinhamento do cristal líquido, sendo a emissão coletada em 543nm. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2). 200

Figura A.1.31 Medidas de elipsometria obtidas para o benzotiadiazol 1A dissolvido no CL 5CB na concentração de 0,25% molar na temperatura ambiente. A amostra foi excitada em 457nm, com a excitação (a) paralela e (b) perpendicular à direção de alinhamento do cristal líquido, sendo a emissão coletada em 543nm. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2). 200

Figura A.1.32 Medidas de elipsometria obtidas para o benzotiadiazol 5A dissolvido no CL 5E7 na concentração de 0,025% molar. A amostra foi excitada em 457nm, com a excitação paralela à direção de alinhamento do cristal líquido, sendo a potência do laser de excitação de 20mW, sendo a emissão coletada em 613nm. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2). 201

Figura A.1.33 Medidas de elipsometria obtidas para o benzotiadiazol 5A dissolvido no CL 5E7 na concentração de 0,025% molar. A amostra foi excitada em 457nm, com a excitação paralela à direção de alinhamento do cristal líquido, sendo a potência do laser de excitação de 30mW, sendo

- a emissão coletada em 613nm . Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2)..... 201
- Figura A.1.34** Medidas de elipsometria obtidas para o benzotiadiazol 5A dissolvido no CL 5E7 na concentração de 0,025% molar. A amostra foi excitada em 457nm , com a excitação paralela à direção de alinhamento do cristal líquido, sendo a potência do laser de excitação de 40mW , sendo a emissão coletada em 613nm . Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2)..... 202
- Figura A.1.35** Medidas de elipsometria obtidas para o benzotiadiazol 5A dissolvido no CL 5E7 na concentração de 0,025% molar. A amostra foi excitada em 457nm , com a excitação paralela à direção de alinhamento do cristal líquido, sendo a potência do laser de excitação de 50mW , sendo a emissão coletada em 613nm . Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2)..... 202
- Figura A.1.36** Medidas de elipsometria obtidas para o benzotiadiazol 5A dissolvido no CL 5E7 na concentração de 0,025% molar. A amostra foi excitada em 457nm , com a excitação paralela à direção de alinhamento do cristal líquido, sendo a potência do laser de excitação de 60mW , sendo a emissão coletada em 613nm . Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2)..... 203
- Figura A.1.37** Medidas de elipsometria obtidas para o benzotiadiazol 5A dissolvido no CL 5E7 na concentração de 0,025% molar. A amostra foi excitada em 457nm , com a excitação paralela à direção de alinhamento do cristal líquido, sendo a potência do laser de excitação de 70mW , sendo a emissão coletada em 613nm . Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2)..... 203
- Figura A.1.38** Medidas de elipsometria obtidas para o benzotiadiazol 5A dissolvido no CL 5E7 na concentração de 0,025% molar. A amostra foi excitada em 457nm , com a excitação paralela à direção de alinhamento do cristal líquido, sendo a potência do laser de excitação de 80mW , sendo a emissão coletada em 613nm . Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2)..... 204
- Figura A.1.39** Medidas de elipsometria obtidas para o benzotiadiazol 1A dissolvido no CL 5E7 na concentração de 0,025% molar. A amostra foi excitada em 457nm , com a excitação paralela à direção de alinhamento do cristal líquido, sendo a potência do laser de excitação de 10mW , sendo

- a emissão coletada em 541nm . Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2)..... 204
- Figura A.1.40** Medidas de elipsometria obtidas para o benzotiadiazol 1A dissolvido no CL 5E7 na concentração de 0,025% molar. A amostra foi excitada em 457nm , com a excitação paralela à direção de alinhamento do cristal líquido, sendo a potência do laser de excitação de 20mW , sendo a emissão coletada em 541nm . Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2)..... 205
- Figura A.1.41** Medidas de elipsometria obtidas para o benzotiadiazol 1A dissolvido no CL 5E7 na concentração de 0,025% molar. A amostra foi excitada em 457nm , com a excitação paralela à direção de alinhamento do cristal líquido, sendo a potência do laser de excitação de 30mW , sendo a emissão coletada em 541nm . Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2)..... 205
- Figura A.1.42** Medidas de elipsometria obtidas para o benzotiadiazol 1A dissolvido no CL 5E7 na concentração de 0,025% molar. A amostra foi excitada em 457nm , com a excitação paralela à direção de alinhamento do cristal líquido, sendo a potência do laser de excitação de 40mW , sendo a emissão coletada em 541nm . Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2)..... 206
- Figura A.1.43** Medidas de elipsometria obtidas para o benzotiadiazol 1A dissolvido no CL 5E7 na concentração de 0,025% molar. A amostra foi excitada em 457nm , com a excitação paralela à direção de alinhamento do cristal líquido, sendo a potência do laser de excitação de 50mW , sendo a emissão coletada em 541nm . Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2)..... 206
- Figura A.1.44** Medidas de elipsometria obtidas para o benzotiadiazol 1A dissolvido no CL 5E7 na concentração de 0,025% molar. A amostra foi excitada em 457nm , com a excitação paralela à direção de alinhamento do cristal líquido, sendo a potência do laser de excitação de 60mW , sendo a emissão coletada em 541nm . Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2)..... 207
- Figura A.1.45** Medidas de elipsometria obtidas para o benzotiadiazol 1A dissolvido no CL 5E7 na concentração de 0,025% molar. A amostra foi excitada em 457nm , com a excitação paralela à direção de alinhamento do cristal líquido, sendo a potência do laser de excitação de 70mW , sendo

a emissão coletada em 541nm. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).....	207
Figura A.1.46 Medidas de elipsometria obtidas para o benzotiadiazol 1A dissolvido no CL 5E7 na concentração de 0,025% molar. A amostra foi excitada em 457nm, com a excitação paralela à direção de alinhamento do cristal líquido, sendo a potência do laser de excitação de 80mW, sendo a emissão coletada em 541nm. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).....	208
Figura A.2.1 Medidas de elipsometria para a solução do MEH-PPV com THF, com concentração de 0,2mg/mL, com placa de 543nm,com excitação em 488nm e potência de 7,2mW. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).....	208
Figura A.2.2 Medidas de elipsometria para a solução do MEH-PPV com THF, com concentração de 0,2mg/mL, com placa de 543nm,com excitação em 488nm e potência de 8mW. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).....	209
Figura A.2.3 Medidas de elipsometria para a solução do MEH-PPV com THF, com concentração de 0,2mg/mL, com placa de 543nm,com excitação em 488nm e potência de 10mW. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).....	209
Figura A.2.4 Medidas de elipsometria para a solução do MEH-PPV com THF, com concentração de 0,2mg/mL, com placa de 543nm,com excitação em 488nm e potência de 12mW. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).....	210
Figura A.2.5 Medidas de elipsometria para a solução do MEH-PPV com THF, com concentração de 0,2mg/mL, com placa de 543nm,com excitação em 488nm e potência de 14mW. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).....	210
Figura A.2.6 Medidas de elipsometria para a solução do MEH-PPV com THF, com concentração de 0,2mg/mL, com placa de 543nm,com excitação em 488nm e potência de 18mW. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).....	211

- Figura A.2.7** Medidas de elipsometria para a solução do MEH-PPV com THF, com concentração de 0,2mg/mL, com placa de 543nm, com excitação em 488nm e potência de 24mW. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2). 211
- Figura A.2.8** Medidas de elipsometria para a solução do MEH-PPV com THF, com concentração de 0,2mg/mL, com placa de 543nm, com excitação em 488nm e potência de 28mW. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2). 212
- Figura A.2.9** Gráfico da elipsometria para a solução de MEH-PPV em THF com concentração de 0,0002mg/mL, com excitação de 488nm, polarizador vertical e placa de onda de 543nm. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2). 212
- Figura A.2.10** Gráfico da elipsometria para a solução de MEH-PPV em THF com concentração de 0,0002mg/mL, com excitação de 488nm, polarizador vertical e placa de onda de 543nm. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2). 213
- Figura A.2.11** Gráfico da elipsometria para a solução de MEH-PPV em THF com concentração de 0,002mg/mL, com excitação de 488nm, polarizador vertical e placa de onda de 543nm. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2). 213
- Figura A.2.12** Gráfico da elipsometria para a solução de MEH-PPV em THF com concentração de 0,02mg/mL, com excitação de 488nm, polarizador vertical e placa de onda de 543nm. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2). 214
- Figura A.2.13** Medidas de elipsometria para o MEH-PPV em solução de nitrobenzeno com THF, com 2,5% de nitrobenzeno. A amostra foi excitada em 488nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 543nm. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2). 214
- Figura A.2.14** Medidas de elipsometria para o MEH-PPV em solução de nitrobenzeno com THF, com 4,8% de nitrobenzeno. A amostra foi excitada em 488nm e o sinal de elipsometria foi

coletado em 543nm. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).....	215
Figura A.2.15 Medidas de elipsometria para o MEH-PPV em solução de nitrobenzeno com THF, com 7,0% de nitrobenzeno. A amostra foi excitada em 488nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 543nm. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).....	215
Figura A.2.16 Medidas de elipsometria para o MEH-PPV em solução de nitrobenzeno com THF, com 9,1% de nitrobenzeno. A amostra foi excitada em 488nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 543nm. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).....	216
Figura A.2.17 Medidas de elipsometria para o MEH-PPV em solução de nitrobenzeno com THF, com 11,1% de nitrobenzeno. A amostra foi excitada em 488nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 543nm. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).....	216
Figura A.2.18 Medidas de elipsometria para o MEH-PPV em solução de nitrobenzeno com THF, com 20,0% de nitrobenzeno. A amostra foi excitada em 488nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 543nm. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).....	217
Figura A.2.19 Medidas de elipsometria para o MEH-PPV em solução de nitrobenzeno com THF, com 33,3% de nitrobenzeno. A amostra foi excitada em 488nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 543nm. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).....	217
Figura A.2.20 Medidas de elipsometria para o MEH-PPV em solução de nitrobenzeno com THF, com 38,5% de nitrobenzeno. A amostra foi excitada em 488nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 543nm. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).....	218
Figura A.2.21 Medidas de elipsometria para o MEH-PPV em solução de nitrobenzeno com THF, com 42,9% de nitrobenzeno. A amostra foi excitada em 488nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 543nm. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).....	218

- Figura A.2.22** Medidas de elipsometria para o MEH-PPV em solução de nitrobenzeno com THF, com 50,0% de nitrobenzeno. A amostra foi excitada em 488nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 543nm. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2). 219
- Figura A.2.23** Medidas de elipsometria para o MEH-PPV em solução de nitrobenzeno com THF, com 66,7% de nitrobenzeno. A amostra foi excitada em 488nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 543nm. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2). 219
- Figura A.2.24** Medidas de elipsometria para o MEH-PPV em solução de nitrobenzeno com THF, com 71,4% de nitrobenzeno. A amostra foi excitada em 488nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 543nm. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2). 220
- Figura A.2.25** Medidas de elipsometria para o MEH-PPV em solução de nitrobenzeno com THF, com 80,0% de nitrobenzeno. A amostra foi excitada em 488nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 543nm. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2). 220
- Figura A.3.1** Medidas de elipsometria para o precursor do PPV puro, ou seja, o PTHT, não convertido. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2). 221
- Figura A.3.2** Medidas de elipsometria para o PTHT-DBS não convertido, com a concentração de 1mol de PTHT para 0,1 mols de DBS, ou seja, com o acréscimo de 15% de DBS em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2). 221
- Figura A.3.3** Medidas de elipsometria para o PTHT-DBS não convertido, com a concentração de 1mol de PTHT para 0,2 mols de DBS, ou seja, com o acréscimo de 31% de DBS em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados

sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2)..... 222

Figura A.3.4 Medidas de elipsometria para o PTHT-DBS não convertido, com a concentração de 1mol de PTHT para 1 mol de DBS, ou seja, com o acréscimo de 154% de DBS em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2)..... 222

Figura A.3.5 Medidas de elipsometria para o PTHT-DBS não convertido, com a concentração de 1mol de PTHT para 2 mols de DBS, ou seja, com o acréscimo de 308% de DBS em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2)..... 223

Figura A.3.6 Medidas de elipsometria para o PTHT-DBS não convertido, com a concentração de 1mol de PTHT para 4 mols de DBS, ou seja, com o acréscimo de 615% de DBS em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2)..... 223

Figura A.3.7 Medidas de elipsometria para o PTHT-DBS não convertido, com a concentração de 1mol de PTHT para 5 mols de DBS, ou seja, com o acréscimo de 769% de DBS em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2)..... 224

Figura A.3.8 Medidas de elipsometria para o PTHT-DBS não convertido, com a concentração de 1mol de PTHT para 10 mols de DBS, ou seja, com o acréscimo de 1538% de DBS em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados

sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2). 224

Figura A.3.9 Medidas de elipsometria para o PTHT-DBS não convertido, com a concentração de 1mol de PTHT para 15 mols de DBS, ou seja, com o acréscimo de 2307% de DBS em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2). 225

Figura A.3.10 Medidas de elipsometria para o PTHT-DBS não convertido, com a concentração de 1mol de PTHT para 20 mols de DBS, ou seja, com o acréscimo de 3076% de DBS em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2). 225

Figura A.3.11 Medidas de elipsometria para o precursor do PPV puro, ou seja, o PTHT, convertido a 100°C. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2). 226

Figura A.3.12 Medidas de elipsometria para o PTHT-DBS convertido a 100°C, com a concentração de 1mol de PTHT para 0,1 mols de DBS, ou seja, com o acréscimo de 15% de DBS em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2). 226

Figura A.3.13 Medidas de elipsometria para o PTHT-DBS convertido a 100°C, com a concentração de 1mol de PTHT para 0,2 mols de DBS, ou seja, com o acréscimo de 31% de DBS em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2). 227

- Figura A.3.14** Medidas de elipsometria para o PTHT-DBS convertido a 100°C, com a concentração de 1mol de PTHT para 1 mol de DBS, ou seja, com o acréscimo de 154% de DBS em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2). 227
- Figura A.3.15** Medidas de elipsometria para o PTHT-DBS convertido a 100°C, com a concentração de 1mol de PTHT para 2 mols de DBS, ou seja, com o acréscimo de 308% de DBS em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2). 228
- Figura A.3.16** Medidas de elipsometria para o PTHT-DBS convertido a 100°C, com a concentração de 1mol de PTHT para 4 mols de DBS, ou seja, com o acréscimo de 615% de DBS em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2). 228
- Figura A.3.17** Medidas de elipsometria para o PTHT-DBS convertido a 100°C, com a concentração de 1mol de PTHT para 5 mols de DBS, ou seja, com o acréscimo de 769% de DBS em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2). 229
- Figura A.3.18** Medidas de elipsometria para o PTHT-DBS convertido a 100°C, com a concentração de 1mol de PTHT para 10 mols de DBS, ou seja, com o acréscimo de 1538% de DBS em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2). 229

- Figura A.3.19** Medidas de elipsometria para o PTHT-DBS convertido a 100°C, com a concentração de 1mol de PTHT para 15 mols de DBS, ou seja, com o acréscimo de 2307% de DBS em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2)..... 230
- Figura A.3.20** Medidas de elipsometria para o PTHT-DBS convertido a 100°C, com a concentração de 1mol de PTHT para 20 mols de DBS, ou seja, com o acréscimo de 3076% de DBS em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2)..... 230
- Figura A.3.21** Medidas de elipsometria para o precursor do PPV puro, ou seja, o PTHT, convertido a 200°C. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2)..... 231
- Figura A.3.22** Medidas de elipsometria para o PTHT-DBS convertido a 200°C, com a concentração de 1mol de PTHT para 0,1 mols de DBS, ou seja, com o acréscimo de 15% de DBS em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2). 231
- Figura A.3.23** Medidas de elipsometria para o PTHT-DBS convertido a 200°C, com a concentração de 1mol de PTHT para 0,2 mols de DBS, ou seja, com o acréscimo de 31% de DBS em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2). 232
- Figura A.3.24** Medidas de elipsometria para o PTHT-DBS convertido a 200°C, com a concentração de 1mol de PTHT para 1 mol de DBS, ou seja, com o acréscimo de 154% de DBS

em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2)..... 232

Figura A.3.25 Medidas de elipsometria para o PTHT-DBS convertido a 200°C, com a concentração de 1mol de PTHT para 2 mols de DBS, ou seja, com o acréscimo de 308% de DBS em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2)..... 233

Figura A.3.26 Medidas de elipsometria para o PTHT-DBS convertido a 200°C, com a concentração de 1mol de PTHT para 4 mols de DBS, ou seja, com o acréscimo de 615% de DBS em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2)..... 233

Figura A.3.27 Medidas de elipsometria para o PTHT-DBS convertido a 200°C, com a concentração de 1mol de PTHT para 5 mols de DBS, ou seja, com o acréscimo de 769% de DBS em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2)..... 234

Figura A.3.28 Medidas de elipsometria para o PTHT-DBS convertido a 200°C, com a concentração de 1mol de PTHT para 10 mols de DBS, ou seja, com o acréscimo de 1538% de DBS em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2)..... 234

Figura A.3.29 Medidas de elipsometria para o PTHT-DBS convertido a 200°C, com a concentração de 1mol de PTHT para 15 mols de DBS, ou seja, com o acréscimo de 2307% de DBS em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em

545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2)..... 235

Figura A.3.30 Medidas de elipsometria para o PTHT-DBS convertido a 200°C, com a concentração de 1mol de PTHT para 20 mols de DBS, ou seja, com o acréscimo de 3076% de DBS em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2)..... 235

Figura A.4.1 Medidas de elipsometria para o PTHT-LiCl não convertido, com a concentração de 1mol de PTHT para 0,1 mols de LiCl, ou seja, com o acréscimo de 1,9% de LiCl em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2)..... 236

Figura A.4.2 Medidas de elipsometria para o PTHT-LiCl não convertido, com a concentração de 1mol de PTHT para 0,2 mols de LiCl, ou seja, com o acréscimo de 3,7% de LiCl em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2)..... 236

Figura A.4.3 Medidas de elipsometria para o PTHT-LiCl não convertido, com a concentração de 1mol de PTHT para 1 mol de LiCl, ou seja, com o acréscimo de 18,7% de LiCl em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2)..... 237

Figura A.4.4 Medidas de elipsometria para o PTHT-LiCl não convertido, com a concentração de 1mol de PTHT para 2 mols de LiCl, ou seja, com o acréscimo de 37,4% de LiCl em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados

sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2)..... 237

Figura A.4.5 Medidas de elipsometria para o PTHT-LiCl não convertido, com a concentração de 1 mol de PTHT para 3 mols de LiCl, ou seja, com o acréscimo de 56.2% de LiCl em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2)..... 238

Figura A.4.6 Medidas de elipsometria para o PTHT-LiCl não convertido, com a concentração de 1 mol de PTHT para 4 mols de LiCl, ou seja, com o acréscimo de 74.8% de LiCl em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2)..... 238

Figura A.4.7 Medidas de elipsometria para o PTHT-LiCl não convertido, com a concentração de 1 mol de PTHT para 6 mols de LiCl, ou seja, com o acréscimo de 112,4% de LiCl em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2)..... 239

Figura A.4.8 Medidas de elipsometria para o PTHT-LiCl não convertido, com a concentração de 1 mol de PTHT para 7 mols de LiCl, ou seja, com o acréscimo de 131,1% de LiCl em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2)..... 239

Figura A.4.9 Medidas de elipsometria para o PTHT-LiCl não convertido, com a concentração de 1 mol de PTHT para 8 mols de LiCl, ou seja, com o acréscimo de 149,8% de LiCl em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados

sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2). 240

Figura A.4.10 Medidas de elipsometria para o PTHT-LiCl não convertido, com a concentração de 1 mol de PTHT para 10 mols de LiCl, ou seja, com o acréscimo de 187,2% de LiCl em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2). 240

Figura A.4.11 Medidas de elipsometria para o PTHT-LiCl convertido à 100°C, com a concentração de 1 mol de PTHT para 0,1 mols de LiCl, ou seja, com o acréscimo de 1,9% de LiCl em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2). 241

Figura A.4.12 Medidas de elipsometria para o PTHT-LiCl convertido à 100°C, com a concentração de 1 mol de PTHT para 0,2 mols de LiCl, ou seja, com o acréscimo de 3,7% de LiCl em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2). 241

Figura A.4.13 Medidas de elipsometria para o PTHT-LiCl convertido à 100°C, com a concentração de 1 mol de PTHT para 1 mol de LiCl, ou seja, com o acréscimo de 18,7% de LiCl em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2). 242

Figura A.4.14 Medidas de elipsometria para o PTHT-LiCl convertido à 100°C, com a concentração de 1 mol de PTHT para 2 mols de LiCl, ou seja, com o acréscimo de 37,4% de LiCl em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear

(a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2). 242

Figura A.4.15 Medidas de elipsometria para o PTHT-LiCl convertido à 100°C, com a concentração de 1mol de PTHT para 3 mols de LiCl, ou seja, com o acréscimo de 56,2% de LiCl em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2). 243

Figura A.4.16 Medidas de elipsometria para o PTHT-LiCl convertido à 100°C, com a concentração de 1mol de PTHT para 4 mols de LiCl, ou seja, com o acréscimo de 74,8% de LiCl em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2). 243

Figura A.4.17 Medidas de elipsometria para o PTHT-LiCl convertido à 100°C, com a concentração de 1mol de PTHT para 6 mols de LiCl, ou seja, com o acréscimo de 112,4% de LiCl em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2). 244

Figura A.4.18 Medidas de elipsometria para o PTHT-LiCl convertido à 100°C, com a concentração de 1mol de PTHT para 7 mols de LiCl, ou seja, com o acréscimo de 131,1% de LiCl em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2). 244

Figura A.4.19 Medidas de elipsometria para o PTHT-LiCl convertido à 100°C, com a concentração de 1mol de PTHT para 8 mols de LiCl, ou seja, com o acréscimo de 149,8% de LiCl em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação

linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2)..... 245

Figura A.4.20 Medidas de elipsometria para o PTHT-LiCl convertido à 100°C, com a concentração de 1mol de PTHT para 10 mols de LiCl, ou seja, com o acréscimo de 187,2% de LiCl em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2)..... 245

Figura A.4.21 Medidas de elipsometria para o PTHT-LiCl convertido à 200°C, com a concentração de 1mol de PTHT para 0,1 mols de LiCl, ou seja, com o acréscimo de 1,9% de LiCl em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2). 246

Figura A.4.22 Medidas de elipsometria para o PTHT-LiCl convertido à 200°C, com a concentração de 1mol de PTHT para 0,2 mols de LiCl, ou seja, com o acréscimo de 3,7% de LiCl em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2). 246

Figura A.4.23 Medidas de elipsometria para o PTHT-LiCl convertido à 200°C, com a concentração de 1mol de PTHT para 1 mols de LiCl, ou seja, com o acréscimo de 18,7% de LiCl em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2). 247

Figura A.4.24 Medidas de elipsometria para o PTHT-LiCl convertido à 200°C, com a concentração de 1mol de PTHT para 2 mols de LiCl, ou seja, com o acréscimo de 37,4% de LiCl em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear

(a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2). 247

Figura A.4.25 Medidas de elipsometria para o PTHT-LiCl convertido à 200°C, com a concentração de 1mol de PTHT para 3 mols de LiCl, ou seja, com o acréscimo de 56,2% de LiCl em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2). 248

Figura A.4.26 Medidas de elipsometria para o PTHT-LiCl convertido à 200°C, com a concentração de 1mol de PTHT para 4 mols de LiCl, ou seja, com o acréscimo de 74,8% de LiCl em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2). 248

Figura A.4.27 Medidas de elipsometria para o PTHT-LiCl convertido à 200°C, com a concentração de 1mol de PTHT para 6 mols de LiCl, ou seja, com o acréscimo de 112,4% de LiCl em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2). 249

Figura A.4.28 Medidas de elipsometria para o PTHT-LiCl convertido à 200°C, com a concentração de 1mol de PTHT para 7 mols de LiCl, ou seja, com o acréscimo de 149,8% de LiCl em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2). 249

Figura A.4.29 Medidas de elipsometria para o PTHT-LiCl convertido à 200°C, com a concentração de 1mol de PTHT para 8 mols de LiCl, ou seja, com o acréscimo de 149,8% de LiCl em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação

linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2)..... 250

Figura A.4.30 Medidas de elipsometria para o PTHT-LiCl convertido à 200°C, com a concentração de 1mol de PTHT para 10 mols de LiCl, ou seja, com o acréscimo de 187% de LiCl em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2). 250

Figura A.5.1 Medidas de elipsometria para a amostra do Lapps16/PEMA-THF. A amostra foi excitada em 450nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 505nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2)..... 251

Figura A.5.2 Medidas de elipsometria para a amostra do Lapps16/PiPMA-THF. A amostra foi excitada em 450nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 505nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2). 251

Figura A.5.3 Medidas de elipsometria para a amostra do Lapps16/PEMA-Tolueno. A amostra foi excitada em 450nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 505nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2). 252

Figura A.5.4 Medidas de elipsometria para a amostra do Lapps16/PiPMA-Tolueno. A amostra foi excitada em 450nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 505nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2). 252

Lista de Tabelas

Tabela 3.1.1 Volumes e porcentagens dos solventes THF e nitrobenzeno presentes em cada solução.	46
Tabela 3.1.2 Número de mols presentes de sal para 1 mol de PTHT.....	49
Tabela 4.1.1 Centro de massa espectral da fotoluminescência para os benzotiadiazol 5A e 1A dissolvido nos CL's E7 e 5CB em diferentes proporções.	67
Tabela 4.1.2 Valor médio do fator de anisotropia, r , para diferentes concentrações molares do benzotiadiazol 5A dissolvido no CL E7.....	69
Tabela 4.1.3 Valor médio do fator de anisotropia, r , para diferentes concentrações molares do benzotiadiazol 1A dissolvido no CL E7.....	70
Tabela 4.1.4 Valor médio do fator de anisotropia, r , para diferentes concentrações molares do benzotiadiazol 5A e 1A dissolvidos no CL 5CB.....	71
Tabela 4.1.5 Grau de polarização, parâmetros da elipse de polarização e fator de assimetria para o benzotiadiazol 5A dissolvido no CL E7 em diferentes concentrações molares, à temperatura ambiente, onde foi utilizada a placa quarto de onda de 633nm. Valores obtidos a partir das equações (2.3.4) e (2.4.3) à (2.4.7) e dos gráficos das figuras citadas na tabela.....	73
Tabela 4.1.6 Parâmetros de Stokes para o benzotiadiazol 5A dissolvido no CL E7 em diferentes concentrações molares, à temperatura ambiente, onde foi utilizada a placa quarto de onda de 633nm. Valores obtidos a partir das equações (2.3.4) e (2.4.3) à (2.4.7) e dos gráficos das figuras citadas na tabela, e também temos o valor da anisotropia, r , calculado a partir da equação (2.4.21).	74
Tabela 4.1.7 Grau de polarização, parâmetros da elipse de polarização e fator de assimetria para o benzotiadiazol 1A dissolvido no CL E7 em diferentes concentrações molares, à temperatura ambiente, onde foi utilizada a placa quarto de onda de 543nm. Valores obtidos a partir das equações (2.3.4) e (2.4.3) à (2.4.7) e dos gráficos das figuras citadas na tabela.....	77
Tabela 4.1.8 Parâmetros de Stokes para o benzotiadiazol 1A dissolvido no CL E7 em diferentes concentrações molares, à temperatura ambiente, onde foi utilizada a placa quarto de onda de	

543nm. Valores obtidos a partir das equações (2.3.4) e (2.4.3) à (2.4.7) e dos gráficos das figuras citadas na tabela.....	78
Tabela 4.1.9 Grau de polarização, parâmetros da elipse de polarização e fator de assimetria para o benzotiadiazol 5A dissolvido no CL 5CB em diferentes concentrações molares, à temperatura ambiente, onde foi utilizada a placa quarto de onda de 633nm. Valores obtidos a partir das equações (2.3.4) e (2.4.3) à (2.4.7) e dos gráficos das figuras citadas na tabela.....	79
Tabela 4.1.10 Parâmetros de Stokes para o benzotiadiazol 5A dissolvido no CL 5CB em diferentes concentrações molares, à temperatura ambiente, onde foi utilizada a placa quarto de onda de 633nm. Valores obtidos a partir das equações (2.3.4) e (2.4.3) à (2.4.7) e dos gráficos das figuras citadas na tabela.....	80
Tabela 4.1.11 Grau de polarização, parâmetros da elipse de polarização e fator de assimetria para o benzotiadiazol 1A dissolvido no CL 5CB em diferentes concentrações molares, à temperatura ambiente, onde foi utilizada a placa quarto de onda de 543nm. Valores obtidos a partir das equações (2.3.4) e (2.4.3) à (2.4.7) e dos gráficos das figuras citadas na tabela.....	81
Tabela 4.1.12 Parâmetros de Stokes para o benzotiadiazol 1A dissolvido no CL 5CB em diferentes concentrações molares, à temperatura ambiente, onde foi utilizada a placa quarto de onda de 543nm. Valores obtidos a partir das equações (2.3.4) e (2.4.3) à (2.4.7) e dos gráficos das figuras citadas na tabela.....	82
Tabela 4.1.13 Grau de polarização, parâmetros da elipse de polarização e fator de assimetria para o benzotiadiazol 5A dissolvido no CL E7 na concentração de 0,025%, para diferentes potências de excitação, à temperatura ambiente, onde foi utilizada a placa quarto de onda acromática. Valores obtidos a partir das equações (2.3.4) e (2.4.3) à (2.4.7) e dos gráficos das figuras citadas na tabela.....	84
Tabela 4.1.14 Parâmetros de Stokes para o benzotiadiazol 5A dissolvido no CL E7 na concentração de 0,025%, para diferentes potências de excitações, à temperatura ambiente, onde foi utilizada a placa quarto de onda acromática. Valores obtidos a partir das equações (2.3.4) e (2.4.3) à (2.4.7) e dos gráficos das figuras citadas na tabela.....	85
Tabela 4.1.15 Grau de polarização, parâmetros da elipse de polarização e fator de assimetria para o benzotiadiazol 1A dissolvido no CL E7 na concentração de 0,025%, para diferentes potências de excitação, à temperatura ambiente, onde foi utilizada a placa quarto de onda acromática.	

Valores obtidos a partir das equações (2.3.4) e (2.4.3) à (2.4.7) e dos gráficos das figuras citadas na tabela.....	87
Tabela 4.1.16 Parâmetros de Stokes para o benzotiadiazol 1A dissolvido no CL E7 na concentração de 0,025%, para diferentes potências de excitações, à temperatura ambiente, onde foi utilizada a placa quarto de onda acromática. Valores obtidos a partir das equações (2.3.4) e (2.4.3) à (2.4.7) e dos gráficos das figuras citadas na tabela.....	88
Tabela 4.1.17 Grau de polarização, parâmetros da elipse de polarização e fator de assimetria para o benzotiadiazol 5A dissolvido no CL E7 5A na concentração de 0,025%, à temperatura de 70°C, onde foi utilizada a placa quarto de onda de 633nm. Valores obtidos a partir das equações (2.3.4) e (2.4.3) à (2.4.7) e dos gráficos das figuras 4.1.22 e 4.1.21.....	91
Tabela 4.1.18 Parâmetros de Stokes para o benzotiadiazol 5A dissolvido no CL E7 na concentração de 0,25% molar, à temperatura de 70°C, onde foi utilizada a placa quarto de onda de 633nm. Valores obtidos a partir das equações (2.3.4) e (2.4.3) à (2.4.7) e do gráfico das figuras 4.1.22 e 4.1.21.....	91
Tabela 4.2.1 Grau de polarização, parâmetros da elipse de polarização e fator de assimetria para o MEH-PPV em solução de THF com concentração de 0,016g/L e utilizando a placa quarto de onda de 543nm.....	99
Tabela 4.2.2 Parâmetros de Stokes para o MEH-PPV em solução de THF com concentração de 0,016g/L e utilizando a placa quarto de onda de 543nm.....	99
Tabela 4.2.3 Grau de polarização, parâmetros da elipse de polarização e fator de assimetria para o MEH-PPV em solução de THF com concentração de 0,016g/L e utilizando a placa quarto de onda de 633nm.....	100
Tabela 4.2.4 Parâmetros de Stokes para o MEH-PPV em solução de THF com concentração de 0,016g/L e utilizando a placa quarto de onda de 633nm.....	100
Tabela 4.2.5 Grau de polarização, parâmetros da elipse de polarização e fator de assimetria em função da potência de excitação para o MEH-PPV em solução de THF com concentração de 0,2g/L e utilizando a placa quarto de onda de 543nm.....	102
Tabela 4.2.6 Parâmetros de Stokes em função da potência de excitação para o MEH-PPV em solução de THF com concentração de 0,2g/L e utilizando a placa quarto de onda de 543nm.....	102
Tabela 4.2.7 Grau de polarização, parâmetros da elipse de polarização e fator de assimetria para o MEH-PPV em solução de THF em função da concentração.....	105

Tabela 4.2.8 Parâmetros de Stokes para o MEH-PPV em solução de THF em função da concentração.....	105
Tabela 4.2.9 Grau de polarização, parâmetros da elipse de polarização e fator de assimetria para o MEH-PPV em solução, em função da porcentagem de nitrobenzeno como solvente.	108
Tabela 4.2.10 Parâmetros de Stokes para o MEH-PPV em solução em função da porcentagem de nitrobenzeno presente como solvente.....	109
Tabela 4.2.11 Grau de polarização, parâmetros da elipse de polarização e fator de assimetria para o MEH-PPV em solução de THF, quando excitado com luz não polarizada.....	111
Tabela 4.2.12 Parâmetros de Stokes para o MEH-PPV em solução de THF, quando excitado com luz não polarizada.....	111
Tabela 4.3.1 Centro de massa espectral da fotoluminescência, calculado através da equação (4.1.1), para o PTHT-DBS não convertido em função da porcentagem em massa de DBS que é acrescentado ou do número de mols de DBS para 1 mol de PTHT.	125
Tabela 4.3.2 Centro de massa espectral da fotoluminescência, calcular através da equação (4.1.1), para o PTHT-DBS convertido a 100°C em função da porcentagem em massa de DBS que é acrescentado ou do número de mols de DBS para 1 mol de PTHT.....	127
Tabela 4.3.3 Centro de massa espectral da fotoluminescência, calcular através da equação (4.1.1), para o PTHT-DBS convertido a 200°C em função da porcentagem em massa de DBS que é acrescentado ou do número de mols de DBS para 1 mol de PTHT.....	129
Tabela 4.3.4 Grau de polarização, parâmetros da elipse de polarização e fator de assimetria para o PTHT-DBS não convertido, excitado com luz polarizada linearmente vertical, para diferentes quantidades de DBS. Valores obtidos a partir das equações (2.3.4) e (2.4.3) à (2.4.7) e dos gráficos das figuras citadas na tabela.	131
Tabela 4.3.5 Parâmetros de Stokes para o PTHT-DBS não convertido, excitado com luz polarizada linearmente vertical, para diferentes quantidades de DBS. Valores obtidos a partir das equações (2.3.4) e (2.4.3) à (2.4.7) e dos gráficos das figuras citadas na tabela.....	132
Tabela 4.3.6 Grau de polarização, parâmetros da elipse de polarização e fator de assimetria para o PTHT-DBS convertido a 100°C, excitado com luz polarizada linearmente vertical, para diferentes quantidades de DBS. Valores obtidos a partir das equações (2.3.4) e (2.4.3) à (2.4.7) e dos gráficos das figuras citadas na tabela.....	135

Tabela 4.3.7 Parâmetros de Stokes para o PTHT-DBS convertido a 100°C, excitado com luz polarizada linearmente vertical, para diferentes quantidades de DBS. Valores obtidos a partir das equações (2.3.4) e (2.4.3) à (2.4.7) e dos gráficos das figuras citadas na tabela.....	136
Tabela 4.3.8 Grau de polarização, parâmetros da elipse de polarização e fator de assimetria para o PTHT-DBS convertido a 200°C, excitado com luz polarizada linearmente vertical, para diferentes quantidades de DBS. Valores obtidos a partir das equações (2.3.4) e (2.4.3) à (2.4.7) e dos gráficos das figuras citadas na tabela.....	138
Tabela 4.3.9 Parâmetros de Stokes para o PTHT-DBS convertido a 200°C, excitado com luz polarizada linearmente vertical, para diferentes quantidades de DBS. Valores obtidos a partir das equações (2.3.4) e (2.4.3) à (2.4.7) e dos gráficos das figuras citadas na tabela.....	139
Tabela 4.3.10 Centro de massa espectral da fotoluminescência, calculado através da equação (4.1.1), para o PTHT-LiCl não convertido em função da porcentagem em massa de LiCl que é acrescentado ou do número de mols de LiCl para 1 mol de PTHT.....	146
Tabela 4.3.11 Centro de massa espectral da fotoluminescência, calcular através da equação (4.1.1), para o PTHT-LiCl convertido a 100°C em função da porcentagem em massa de LiCl que é acrescentado ou do número de mols de LiCl para 1 mol de PTHT.....	147
Tabela 4.3.12 Centro de massa espectral da fotoluminescência, calcular através da equação (4.1.1), para o PTHT-LiCl convertido a 200°C em função da porcentagem em massa de LiCl que é acrescentado ou do número de mols de LiCl para 1 mol de PTHT.....	148
Tabela 4.3.13 Parâmetros de Stokes para o PTHT-LiCl não convertido, excitado com luz polarizada linearmente vertical, para diferentes quantidades de LiCl. Valores obtidos a partir das equações (2.3.4) e (2.4.3) à (2.4.7) e dos gráficos das figuras citadas na tabela.....	150
Tabela 4.3.14 Grau de polarização, parâmetros da elipse de polarização e fator de assimetria para o PTHT-LiCl não convertido, excitado com luz polarizada linearmente vertical, para diferentes quantidades de LiCl. Valores obtidos a partir das equações (2.3.4) e (2.4.3) à (2.4.7) e dos gráficos das figuras citadas na tabela.....	151
Tabela 4.3.15 Grau de polarização, parâmetros da elipse de polarização e fator de assimetria para o PTHT-LiCl convertido à 100°C, excitado com luz polarizada linearmente vertical, para diferentes quantidades de LiCl. Valores obtidos a partir das equações (2.3.4) e (2.4.3) à (2.4.7) e dos gráficos das figuras citadas na tabela.....	153

Tabela 4.3.16 Parâmetros de Stokes para o PTHT-LiCl convertido à 100°C, excitado com luz polarizada linearmente vertical, para diferentes quantidades de LiCl. Valores obtidos a partir das equações (2.3.4) e (2.4.3) à (2.4.7) e dos gráficos das figuras citadas na tabela.....	154
Tabela 4.3.17 Grau de polarização, parâmetros da elipse de polarização e fator de assimetria para o PTHT-LiCl convertido à 200°C, excitado com luz polarizada linearmente vertical, para diferentes quantidades de LiCl. Valores obtidos a partir das equações (2.3.4) e (2.4.3) à (2.4.7) e dos gráficos das figuras citadas na tabela.....	156
Tabela 4.3.18 Parâmetros de Stokes para o PTHT-LiCl convertido à 200°C, excitado com luz polarizada linearmente vertical, para diferentes quantidades de LiCl. Valores obtidos a partir das equações (2.3.4) e (2.4.3) à (2.4.7) e dos gráficos das figuras citadas na tabela.....	157
Tabela 4.4.1 Grau de polarização, parâmetros da elipse de polarização e fator de assimetria para o Lapps16 em diferentes matrizes poliméricas com THF. Valores obtidos a partir das equações (2.3.4) e (2.4.3) à (2.4.7) e dos gráficos das figuras citadas na tabela.....	170
Tabela 4.4.2 Parâmetros de Stokes para o Lapps16 em diferentes matrizes poliméricas com THF. Valores obtidos a partir das equações (2.3.4) e (2.4.3) à (2.4.7) e dos gráficos das figuras citadas na tabela.....	170

Lista de Abreviaturas

- GEM:** Grupo de Espectroscopia de Materiais
- LNMIS:** Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores
- INFIS:** Instituto de Física
- UFU:** Universidade Federal de Uberlândia
- IFSC-USP:** Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo
- LED:** Diodo emissor de luz (*Light Emitting Diode*)
- HOMO:** Orbital Molecular mais alto ocupado (*Highest Occupied Molecular Orbital*)
- LUMO:** Orbital Molecular mais baixo não ocupado (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*)
- PL:** Fotoluminescência (*Photoluminescence*)
- PLE:** Fotoluminescência de excitação (*Photoluminescence Excitation*)
- AO:** Absorção Óptica
- MEH-PPV:** poly[2-metóxi-5-(2-etilhexilóxi)-1,4-fenilenovinileno]
- PPV:** poli(*p*-fenilenovinileno)
- PTHT:** poli (cloreto de xilidenotetrahidrotiofeno)
- DBS:** dodecilbenzeno sulfonado.
- CD:** dicroísmo circular (*circular dichroism*)
- CL:** Cristal Líquido
- LaPPS:** Laboratório de Síntese de Polímeros Paulo Scarpa
- PDHFPPV:** poli(9,9'-n-dihexil-2,7-fluorenodivínileno-alt-1,4-fenilenovinileno)
- PMMA:** poli(metil metacrilato)
- PEMA:** poli(etil metacrilato)
- PiPMA:** poli(isopropil metacrilato)

Lista de Símbolos

π : orbital molecular ligante

π^* : orbital molecular antiligante

σ : ligação atômica entre átomos de carbono

$\pi \rightarrow \pi^*$: banda de energia dos estados ligantes

$A(\lambda)$: Absorbância

$\epsilon(\lambda)$: coeficiente de absorção molar

r : fator de anisotropia

//: paralelo

\perp : perpendicular

δ : razão dicróica

β : parâmetro de ordenamento molecular

λ : comprimento de onda

I, I_0 : intensidade de emissão

E : campo elétrico

J : Matriz de Jones

g : fator de assimetria

S_0, S_1, S_2 e S_3 : parâmetros de Stokes

M : Matriz de Mueller

ψ : ângulo de orientação

χ : elipticidade

P : grau de polarização

T : temperatura

Sumário

Resumo	ix
Abstract.....	x
Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas.....	xlv
Lista de Abreviaturas.....	li
Lista de Símbolos	liii
1 Introdução.....	5
2 Fundamentos Teóricos.....	11
2.1 Absorção, Emissão, Assimetria e Anisotropia	11
2.1.1 Transições Radiativas e não Radiativas.....	11
2.1.2 Tipos de Transições Eletrônicas em Moléculas Poliatômicas.....	13
2.1.3 Anisotropia	13
2.1.4 A Lei de Beer-Lambert.....	18
2.1.5 Dicroísmo Linear.....	18
2.2 Birrefringência Linear	19
2.3 Dicroísmo Circular	25
2.4 A Elipsometria de Emissão	27
2.5 Cristais Líquidos.....	36
2.5.1 Introdução.....	36
2.5.2 Tipos de Cristais Líquidos.....	38
2.5.3 Fases do Cristal Líquido.....	39
2.6 O MEH-PPV.....	40
3 Materiais e Métodos	43
3.1 Materiais	43
3.1.1 Os Cristais Líquidos	43
3.1.2 O MEH-PPV.....	45
3.1.3 O PPV	46
3.1.4 Blendas de Metacrilatos/LaPPS 16 no estado sólido	49

3.2 Métodos	51
3.2.1 Fotoluminescência e fotoluminescência polarizada	51
3.2.2 Absorção e Absorção Polarizada.....	53
3.2.3 A Elipsometria de Emissão	54
3.2.4 Excitação com luz circularmente polarizada.....	55
4 Resultados e Discussões	57
4.1 Cristal Líquido.....	57
4.1.1 Absorção e Absorção Polarizada.....	57
4.1.2 Fotoluminescência e Fotoluminescência Polarizada.....	63
4.1.3 Elipsometria de Emissão	71
4.1.4 Conclusão	92
4.2 Solução de MEH-PPV	93
4.2.1 Absorção e Absorção Polarizada.....	93
4.2.2 Fotoluminescência e Fotoluminescência Polarizada.....	94
4.2.3 Elipsometria de emissão.....	98
4.2.4 Conclusão	111
4.3 O PPV.....	112
4.3.1 O PTHT-DBS	113
4.3.2 O PTHT-LiCL	140
4.3.3 Conclusão	158
4.4 O LAPPS 16 e os Metacrilatos.....	158
4.4.1 Absorção e Fotoluminescência de Excitação (PLE).....	159
4.4.2 Fotoluminescência e Fotoluminescência de Excitação (PLE).....	164
4.4.3 A Elipsometria de Emissão	167
4.4.4 Conclusão	171
5 Conclusões.....	173
6 Referências	175
7 Apêndices	185
A. Gráficos	185
A.1 Cristal Líquido.....	185
A.2 Solução de MEH-PPV	208

A.3	PTHT-DBS	221
A.4	PTHT-LiCl	236
A.5	Lapps16	251
B.	Artigos Publicados Referentes à Tese	253

1 Introdução

Nas últimas décadas tem crescido o interesse por filmes poliméricos que emitem luz polarizada [1-3], devido ao seu potencial de uso como *displays* de tela plana [1] e dispositivos opto-eletrônicos [4]. Dessa maneira, estudar o estado de polarização emitida por filmes torna-se de fundamental importância, tendo sido publicados muitos trabalhos científicos a respeito da polarização da luz emitida e de como alterar a estrutura de ordenamento dos filmes poliméricos, correlacionando o estado de polarização da luz emitida e ordenamento dos filmes poliméricos [3,5-8], e também relacionando a polarização da fotoluminescência com a transferência de energia [9-10]. Porém, pouco se tem publicado a respeito da determinação do estado de polarização da luz emitida por esses filmes. Algumas técnicas espectroscópicas têm sido utilizadas para caracterização de emissão polarizada como fotoluminescência polarizada, verificação experimental da lei de Malus, entre outras [1-3,11-13]. Além destas técnicas, existem outras técnicas espectroscópicas que nos permite inferir a respeito do ordenamento molecular dos materiais, fornecendo informações sobre a quiralidade e a anisotropia destes, como o dicroísmo circular e a absorção polarizada. A partir destas informações podemos correlacionar a orientação molecular com a emissão polarizada, por exemplo [14-16].

A fotoluminescência polarizada é baseada no princípio de excitação fotoseletiva dos fluoróforos com luz polarizada. Esta excitará os fluoróforos que têm os dipolos ou suas componentes paralelas à direção de polarização da luz de excitação, o que resulta numa emissão parcialmente polarizada, devido ao fato da maioria dos fluoróforos excitados serem anisotrópicos. Pode ocorrer variação na direção dos momentos de transição eletrônica via dipolo elétrico durante a meia vida dos estados excitados, o que causa uma diminuição na anisotropia, levando a uma despolarização parcial ou completa da emissão. Isto pode ocorrer devido à transferência da energia de excitação para outras moléculas com diferentes orientações, entre outras causas [17].

Desse modo, pode-se utilizar a excitação polarizada em duas direções perpendiculares e medir a fotoluminescência para cada uma dessas excitações e calcular o grau de polarização linear e o fator de anisotropia, que nos fornece informações a respeito do ordenamento molecular, mas não é capaz de dizer qual é a direção deste ordenamento. Além disso, tem-se que tomar alguns cuidados com essas medidas, pois as grades de difração dos espectrofotômetros detectam

diferentemente na direção horizontal e vertical, sendo necessário introduzir um fator de correção [18], caso contrário pode-se obter resultados enganosos. Como já foi dito, a fotoluminescência polarizada é capaz de dar apenas o grau de polarização linear, não sendo possível identificar os outros estados de polarização, como, por exemplo, polarização circular.

A verificação experimental da lei de Malus permite determinar o grau de polarização linear de uma luz emitida. Entretanto, não é capaz de fornecer informações sobre o estado de polarização (polarização linear, circular e aleatória) dessa luz emitida. Além disso, a lei de Malus só é válida para uma luz completamente polarizada, sendo necessário acrescentar um termo constante na expressão da lei de Malus para expressar a parte não polarizada ou com polarização circular da luz [19].

O dicroísmo circular é a diferença da absorção de luz circularmente polarizada à esquerda e a luz circularmente polarizada à direita. Medidas a partir do qual podemos determinar o fator de assimetria, fator este que também pode ser obtido da luminescência, ou seja, informação a respeito do estado de luz circularmente polarizada. Enquanto no dicroísmo circular temos informações a respeito da quiralidade molecular do estado fundamental, o fator de assimetria de emissão diz correlacionar-se com os estados emissores [20]. Além disso, podemos associar o fator de assimetria da emissão com o da absorção [21]. Entretanto, o dicroísmo circular é medido na absorção e o fator de assimetria não é capaz de dar informações a respeito do estado de polarização linear da luz. Além disso, birrefringência linear e dicroísmo linear podem causar falso dicroísmo circular, principalmente em estado sólido. Isto requer precaução na realização e interpretação dessas medidas [22].

Além destes métodos para caracterizar a emissão polarizada e a quiralidade molecular, também temos a absorção polarizada que nos permite inferir a respeito da direção do ordenamento molecular, mas não nos fornece informações a respeito do estado de polarização da luz emitida, nem de transferência de energia, por exemplo.

Desse modo, essas técnicas descritas anteriormente não conseguem descrever completamente o estado de polarização da luz emitida por filmes luminescentes, como tampouco uma caracterização mais completa dos materiais. Para tanto, é necessário uma combinação destas técnicas.

Nesse sentido, a elipsometria de emissão é uma técnica poderosa que permite descrever completamente o estado de polarização da luz emitida por materiais luminescentes, através do

cálculo dos parâmetros de Stokes do campo eletromagnético. Os parâmetros de Stokes foram introduzidos por Sir George Gabriel Stokes em 1852. Ele mostrou que poderia descrever luz não polarizada, luz parcialmente polarizada e luz completamente polarizada através de quatro observáveis, os parâmetros de Stokes. O sucesso de Stokes, ao contrário de seus antecessores, se deve por descrever a luz polarizada em termos da intensidade ao invés da amplitude como feito até aquele momento, ou seja, em termos de grandezas mensuráveis (observáveis), sendo este um ponto de vista único para o século XIX, com a ideia de observável. Este conceito só foi reaparecer em 1925 com o advento da mecânica quântica [23]. Apesar disso, a teoria de Stokes foi esquecida por quase um século, sendo reconhecida finalmente com a publicação do artigo do prêmio Nobel Subrahmanya Chandrasekhar, que utilizou os parâmetros de Stokes para explicar transferências radiativas [24].

A elipsometria de absorção, ou simplesmente elipsometria, é uma técnica óptica não destrutiva, baseado nas medidas e análises da polarização elíptica da luz, que permite calcular o índice de refração complexo e a espessura de filmes finos [23,25]. O nome “elipsometria” parece ter sido dado por Alexandre Rothen em 1944 e com seu artigo publicado em 1945 [25].

Apesar de uma quantidade considerável de publicações a respeito da elipsometria de absorção [26-33], pouco se tem publicado a respeito da elipsometria de emissão [34,35]. Vale a pena ressaltar que técnica permitiu caracterizar completamente o estado de polarização da luz emitida por materiais luminescentes. Devido ao fato dela ser realizada na emissão, ela nos permite observar os processos de transferência de energia entre a excitação e a emissão. Também utilizamos um quarto de onda acromático que nos permite com uma única medida analisar a emissão em vários comprimentos de onda, especificamente nas transições de zero fônons e da primeira réplica de fônons. Outras vantagens da elipsometria de emissão é que ela elimina o problema de diferença de detecção em direções distintas devido às grades de difração, fendas, componentes ópticos, etc, já que a direção de detecção é fixada e, também, acaba com o problema da birrefringência linear que pode ser mascarado como dicroísmo circular. Desse modo, como veremos neste trabalho, a elipsometria de emissão permite inferir tanto a respeito do ordenamento molecular como processos de transferência de energia, estudar transição de fase de materiais luminescentes, verificar a anisotropia de emissão destes materiais e descrever completamente o estado de polarização da luz emitida. Desse modo, apenas com uma técnica teremos boa caracterização completa de materiais luminescentes.

No capítulo 2 apresentamos a fundamentação teórica deste trabalho. Na seção 2.1 discutimos os processos de absorção e emissão, importantes para a caracterização óptica de materiais luminescentes, assim como a anisotropia de emissão, conceitos de grande interesse para obter informações a respeito da polarização linear da luz emitida, além do ordenamento molecular destes materiais. Já na seção 2.2 falamos da birrefringência linear, que fornece informações a respeito da anisotropia de materiais e permite calcular a diferença de índice de refração para materiais anisotrópicos. Entretanto, ela não é capaz de informar a respeito do estado de polarização da luz emitida, nem a respeito da direção do ordenamento molecular. Na seção 2.3 abordamos a respeito do dicroísmo circular, que permite calcular o fator de assimetria para a absorção, mas, como já foi dito anteriormente, não é capaz de descrever o estado de polarização da emissão. Finalmente, na seção 2.4, descrevemos a técnica de elipsometria de emissão, como determinar completamente o estado de polarização da luz emitida e determinar os parâmetros da elipse de polarização e além, de como calcular através deste método o fator de anisotropia e o fator de assimetria da emissão. Por último, nas seções 2.5 e 2.6 apresentamos brevemente os conceitos de cristais líquidos e polímeros luminescentes.

No capítulo 3 tratamos dos materiais, métodos e equipamentos utilizados neste trabalho para a caracterização das amostras. Neste capítulo são descritos os experimentos de fotoluminescência, fotoluminescência polarizada, absorção, absorção polarizada e a elipsometria de emissão.

No capítulo 4 apresentamos os resultados e discussões das medidas experimentais para as nossas amostras. Sendo que na seção 4.1 relatamos a respeito dos resultados para os corantes dissolvidos nos cristais líquidos, mostrando, também, que com a elipsometria de emissão foi possível obter informações a respeito do alinhamento molecular, transferência de energia, bem como, estudar a transição de fase do estado nemático para o isotrópico. Obtivemos um resultado surpreendente, que foi a da emissão parcialmente polarizada da solução de poly[2-metóxi-5-(2-etilhexilóxi)-1,4-fenilenovinileno] (MEH-PPV), apresentado na seção 4.2, fato inesperado para um meio isotrópico e homogêneo. Verificamos o aumento da polarização com o aumento da viscosidade do solvente, sugerindo que este efeito pode ser entendido, considerando a existência de um estado estacionário onde o tempo entre a absorção emissão é mais rápido que o tempo médio de difusão molecular. Enquanto na seção 4.3, falamos dos filmes *casting's* PTHT-DBS e PTHT-LiCl, onde variamos a concentração dos contra-íons de DBS e de Li e verificamos, através

da elipsometria de emissão, uma dependência da polarização da luz emitida por estes filmes com a concentração destes contra-íons, outro resultado surpreendente já que filmes *casting's* são isotrópicos, como foi observado na absorção polarizada destas amostras. Mostramos que esta emissão polarizada está relacionada com a transferência de energia. Por último, na seção 4.4, mostramos o efeito do solvente e das matrizes poliméricas em blendas poliméricas, utilizando a elipsometria de emissão que mostra através do grau de polarização da luz emitida, os processos de transferência de energia nestas blendas.

2 Fundamentos Teóricos

2.1 Absorção, Emissão, Assimetria e Anisotropia

2.1.1 Transições Radiativas e não Radiativas

Para ilustrar os processos, de um modo simples, que ocorrem entre a absorção e emissão da luz em moléculas orgânicas é usualmente utilizado o diagrama de Perrin-Jablonski (figura 2.1.1). Neste diagrama estão presentes os possíveis processos de absorção de fótons, conversão interna, fluorescência, cruzamento intersistemas, fosforescência, fluorescência atrasada e transições tripleto-tripletto [17].

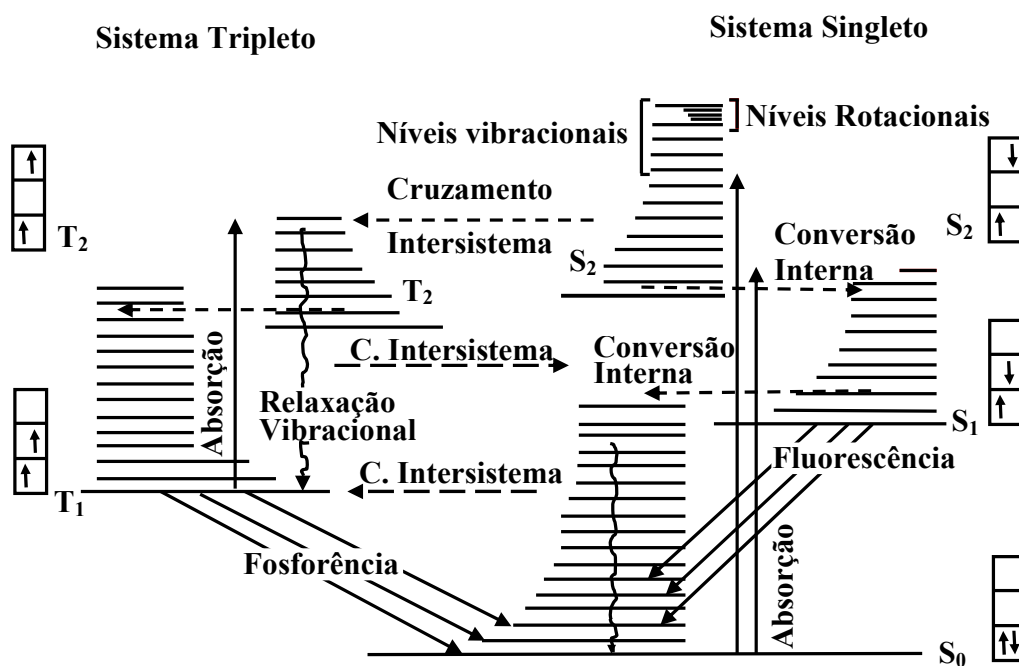


Figura 2.1.1 Diagrama de Perrin-Jablonski com as indicações dos possíveis processos que ocorrem entre a absorção e emissão [17].

Dentre os processos de transição radiativa temos:

- (i) *Fluorescência*: que consiste em uma transição de mesma multiplicidade de spin, com curta duração ($\sim 10^{-9}$ s);
- (ii) *Fosforescência*: que consiste em transições entre estados eletrônicos de diferentes multiplicidades de spin com longa duração ($\sim 10^{-6}$ s);
- (iii) *Fluorescência atrasada*: que tem a mesma distribuição espectral da fluorescência normal, porém com uma constante de decaimento muito superior, isto ocorre porque as moléculas permanecem no estado tripleto antes de voltar para o S_1 e depois decair.

Dentre os processos de transições não radiativas temos:

- (i) *Absorção de um fóton*: que consiste na promoção de um elétron de um orbital no estado fundamental para um orbital não ocupado de maior energia pela absorção de um fóton;
- (ii) *Conversão interna*: que são transições entre os estados de mesma multiplicidade ($S_p - S_{p-1}$ e $T_p - T_{p-1}$) com $p \geq 1$, onde a molécula passa de um baixo nível vibracional de um estado excitado superior para um alto nível vibracional de um estado excitado inferior;
- (iii) *Cruzamentos intersistemas*: que são transições entre estados de multiplicidades diferentes ($S_1 - T_p$; $T_1 - S_0$; $T_1 - S_1$; $S_p - T_p$) com $p \geq 1$;
- (iv) *Transições tripleto-tripletto*: que são transições entre estados excitados. Uma vez que uma molécula é excitada e alcança o estado tripleto T_1 , esta pode absorver um outro fóton e ir para um outro estado tripleto T_2 . Estas transições podem ser observadas contanto que a população das moléculas no estado do tripleto seja grande o suficiente, o que pode ser conseguido pela iluminação com um pulso de luz intenso.

2.1.2 Tipos de Transições Eletrônicas em Moléculas Poliatômicas

A figura 2.1.2 mostra os níveis de energias dos orbitais moleculares e as transições possíveis para uma molécula poliatômica. Sendo que a energia destas transições eletrônicas é, geralmente dada na seguinte ordem: $n \rightarrow \pi^* < \pi \rightarrow \pi^* < \sigma \rightarrow \pi^* < \sigma \rightarrow \sigma^*$ [17].

Na absorção e fluorescência espectroscópica, são considerados dois tipos importantes de orbitais: orbital molecular mais alto ocupado – HOMO – (*Highest Occupied Molecular Orbital*) e o orbital de mais baixa energia não ocupado – LUMO – (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*).

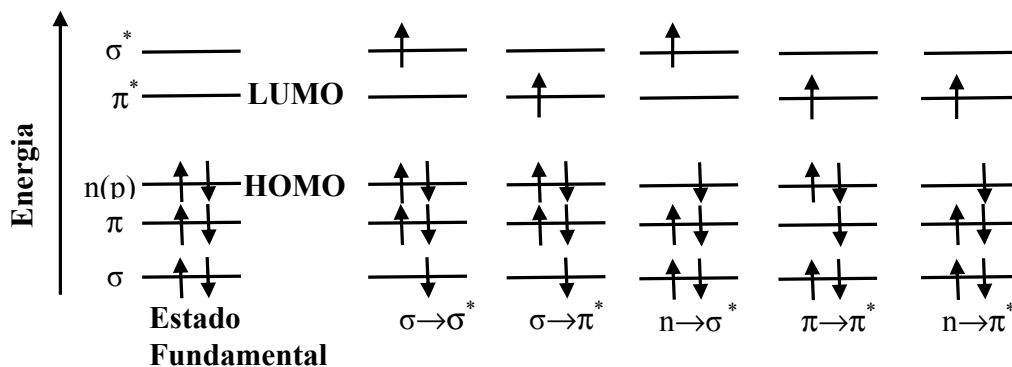


Figura 2.1.2 Diagrama de energia dos orbitais moleculares e as transições eletrônicas possíveis [17].

2.1.3 Anisotropia

A figura 2.1.3 mostra, esquematicamente, o aparato para a medida de fluorescência no formato L . Aqui, utilizamos dois subscritos para indicar a orientação dos polarizadores de excitação e emissão, respectivamente, e isto representa a polarização da luz que passa através dos dois polarizadores (veja figura 2.1.3). Assim, $I_{\perp, //}$ se refere à emissão na direção z ou paralela ($//$) devido à excitação na direção perpendicular (\perp), por exemplo. As intensidades $I_{//, \perp}$, $I_{//, //}$ e $I_{\perp, \perp}$ seguem a mesma definição para a direção dos polarizadores. É necessário introduzir o fator de correção G devido ao monocromador ter, usualmente, diferentes eficiências de transmissão para luz polarizada verticalmente e horizontalmente por causa da presença de componentes ópticos e da rede de difração. Consequentemente, a rotação do polarizador na emissão muda a intensidade

medida mesmo se a amostra emite luz não polarizada [18]. O fator de anisotropia r (equação 2.1.1) traz a informação a respeito da anisotropia molecular do filme, com valores entre 0 e 1. Se $r = 0$, o filme é isotrópico, com arranjo molecular totalmente aleatório. Quanto maior for o valor em módulo de r , maior é a anisotropia e, conseqüentemente, maior é o seu ordenamento molecular. Apesar do fator r indicar uma anisotropia na emissão e a direção desta, ele não é capaz de indicar a respeito da direção do ordenamento molecular, sendo este possível analisando os espectros de absorção polarizada.

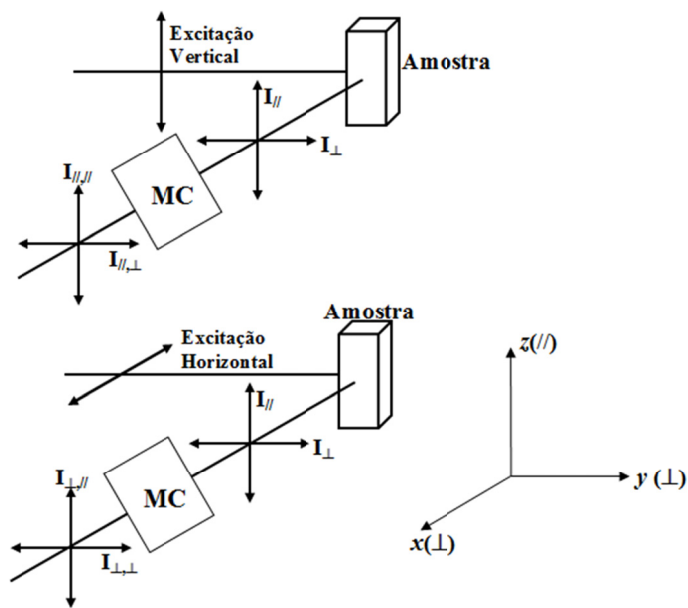


Figura 2.1.3 Esquema da medida da anisotropia de fluorescência para o esquema formato L. MC é o monocromador, à direita e na parte de baixo está o referencial adotado e relação ao laboratório [18].

Quando uma amostra é excitada com luz polarizada esta pode, também, emitir luz polarizada [36]. Se o filme tiver um ordenamento preferencial em uma dada direção este deve emitir luz polarizada, apresentando uma maior anisotropia. A anisotropia é dada por [18]:

$$r = \frac{I_{\parallel,\parallel} - GI_{\perp,\perp}}{I_{\parallel,\parallel} + 2GI_{\perp,\perp}}, \quad (2.1.1)$$

onde:

$$G = \frac{I_{\perp,\parallel}}{I_{\perp,\perp}} \quad (2.1.2)$$

O fator 2 que aparece na equação (2.1.1) é devido à intensidade total da luz emitida nas três direções espaciais dada por:

$$I_T = I_{\parallel} + 2I_{\perp}. \quad (2.1.3)$$

Mas isto ainda não responde o porquê do fator 2. Apesar de ser amplamente conhecido que a intensidade total é dada pela equação (2.1.3), a origem desta ainda é pouco discutida na literatura. Esta relação é resultado das propriedades dos polarizadores, em particular, a dependência da intensidade com $\cos^2 \alpha$, onde α é o ângulo entre o momento de transição e a direção de transmissão do polarizador. Para tal, vamos considerar um conjunto de fluoróforos cada um emitindo com uma intensidade I_i . Então a intensidade total será dada por:

$$I_T = \sum_{i=1}^n I_i. \quad (2.1.4)$$

Quando a luz emitida é observada através de um polarizador ao longo de um eixo p qualquer, então a intensidade será dada por:

$$I_p = \sum_{i=1}^n I_i \cos^2 \alpha_{pi}, \quad (2.1.5)$$

onde α_{pi} é o ângulo entre a direção de emissão do i -ésimo dipolo e o eixo do polarizador. Escolhendo-se medir a intensidade ao longo dos três eixos cartesianos temos:

$$I_x = \sum_{i=1}^n I_i \cos^2 \alpha_{xi}; \quad (2.1.6)$$

$$I_y = \sum_{i=1}^n I_i \cos^2 \alpha_{yi}; \quad (2.1.7)$$

$$I_z = \sum_{i=1}^n I_i \cos^2 \alpha_{zi}, \quad (2.1.8)$$

onde α_{pi} é o ângulo entre o i -ésimo dipolo e o eixo cartesiano (veja figura 2.1.4). Das equações (2.1.6) à (2.1.8) podemos escrever:

$$I_x + I_y + I_z = \sum_{i=1}^n I_i (\cos^2 \alpha_{xi} + \cos^2 \alpha_{yi} + \cos^2 \alpha_{zi}). \quad (2.1.9)$$

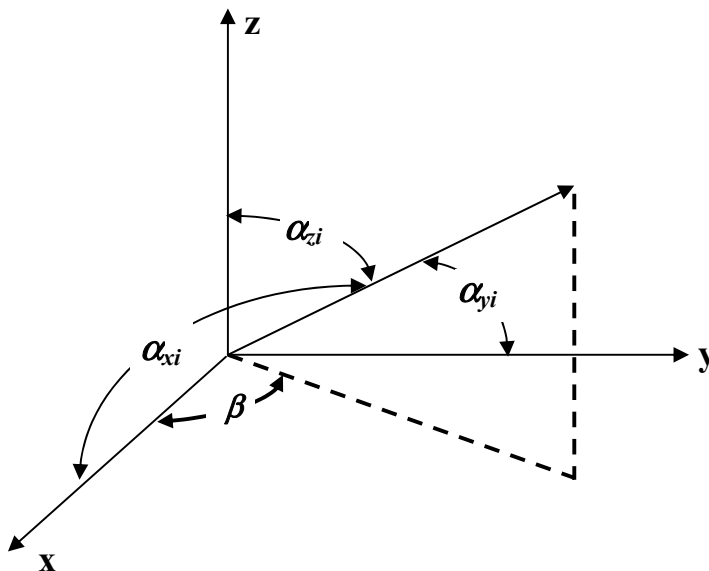


Figura 2.1.4 Fluoróforo numa direção arbitrária num sistema de coordenadas cartesianas [18].

Da figura 2.1.4, podemos escrever que:

$$\left. \begin{aligned} \cos \alpha_{xi} &= \text{sen } \alpha_{zi} \cos \beta \\ \cos \alpha_{yi} &= \text{sen } \alpha_{zi} \text{sen } \beta \end{aligned} \right\} \quad (2.1.10)$$

logo:

$$\cos^2 \alpha_{xi} + \cos^2 \alpha_{yi} + \cos^2 \alpha_{zi} = (\text{sen } \alpha_{zi} \cos \beta)^2 + (\text{sen } \alpha_{zi} \text{sen } \beta)^2 + \cos^2 \alpha_{zi}$$

$$\cos^2 \alpha_{xi} + \cos^2 \alpha_{yi} + \cos^2 \alpha_{zi} = \text{sen}^2 \alpha_{zi} \cos^2 \beta + \text{sen}^2 \alpha_{zi} \text{sen}^2 \beta + \cos^2 \alpha_{zi}$$

$$\cos^2 \alpha_{xi} + \cos^2 \alpha_{yi} + \cos^2 \alpha_{zi} = \text{sen}^2 \alpha_{zi} (\cos^2 \beta + \text{sen}^2 \beta) + \cos^2 \alpha_{zi}$$

$$\cos^2 \alpha_{xi} + \cos^2 \alpha_{yi} + \cos^2 \alpha_{zi} = \text{sen}^2 \alpha_{zi} + \cos^2 \alpha_{zi}$$

$$\cos^2 \alpha_{xi} + \cos^2 \alpha_{yi} + \cos^2 \alpha_{zi} = 1. \quad (2.1.11)$$

Então substituindo (2.1.11) em (2.1.9) temos:

$$I_x + I_y + I_z = \sum_{i=1}^n I_i = I_T. \quad (2.1.12)$$

Devido ao fato de que $I_x = I_y$ para excitação polarizada verticalmente, então temos que a intensidade total será $I_T = I_{//} + 2I_{\perp}$, onde $I_{//}$ corresponde à intensidade na direção z e I_{\perp} à intensidade nas direções x e y .

2.1.4 A Lei de Beer-Lambert

A absorvância $A(\lambda)$ caracteriza experimentalmente a eficiência da absorção luminosa por um meio absorvente e relaciona a intensidade da luz incidente $I^0(\lambda)$ e a intensidade da luz transmitida $I(\lambda)$. A absorvância é definida por [17]:

$$A(\lambda) = \log \left[\frac{I^0(\lambda)}{I(\lambda)} \right]. \quad (2.1.13)$$

Em muitos casos, a absorvância de uma amostra apresenta uma relação linear com a concentração, obedecendo à lei de Beer-Lambert:

$$A(\lambda) = \log \left[\frac{I^0(\lambda)}{I(\lambda)} \right] = \epsilon(\lambda)\ell c, \quad (2.1.14)$$

onde $\epsilon(\lambda)$ é o coeficiente de absorção molar, c é a concentração molar da espécie absorvente e ℓ é o comprimento percorrido pela luz (ou espessura do meio absorvente). Para maiores detalhes veja a referência [37].

A lei de Beer-Lambert deixa de ser válida, ou seja, a relação entre a absorvância e a concentração deixa de ser linear, devido à formação de agregados em altas concentrações devido à formação de agregados ou na presença de outras espécies absorventes [17].

2.1.5 Dicroísmo Linear

Como foi dito anteriormente, a anisotropia de fluorescência não é capaz de informar a respeito da direção do ordenamento molecular dos filmes. Para ter informações a respeito desta direção é necessário realizar a absorção polarizada. A partir destas medidas podemos obter a razão dicróica [38]:

$$\delta = \frac{A_{//}}{A_{\perp}}. \quad (2.1.15)$$

onde $A_{//}$ e A_{\perp} são as absorbâncias medidas com luz polarizada paralela e perpendicular a uma direção referencial, respectivamente, como por exemplo, podemos adotar como referencial a direção vertical em relação ao laboratório, assim $A_{//}$ e A_{\perp} são as absorbâncias paralela e perpendicular à direção vertical, por exemplo.

Devido ao fato da escala de valores da razão dicróica δ não ser linear, fica inviável a comparação desse parâmetro para duas amostras diferentes, por exemplo. Desse modo, introduz-se o parâmetro de ordem molecular β , no plano da amostra, que é definido como [39]:

$$\beta = \frac{A_{//} - A_{\perp}}{A_{//} + A_{\perp}}. \quad (2.1.16)$$

Sendo que, de acordo com esta definição, β pode variar de -1,0 a +1,0. Quando tivermos $\beta = 0$, significa que o filme é anisotrópico (pouco ordenado), absorvendo igualmente em todas as direções. Quando $\beta = -1,0$ o filme absorve na direção perpendicular, mostrando que os momentos de dipolos das moléculas estão na direção horizontal. Já para $\beta = +1,0$ o filme absorve na direção paralela, que indica que os momentos de dipolos das moléculas estão na direção vertical. É adotado o referencial do laboratório para definirem-se as direções paralelas e perpendiculares.

2.2 Birrefringência Linear

Em meios opticamente isotrópicos as propriedades ópticas são as mesmas em todas as direções. Neste caso, a luz ao se propagar num meio isotrópico tem a mesma velocidade em todas as direções, ou seja, o material terá um único índice de refração. Já para materiais anisotrópicos, a velocidade da luz depende da direção de propagação, sendo que esta direção pode ser decomposta em duas, paralela e perpendicular ao eixo óptico. Dessa maneira, o material terá dois índices de refração, relacionado às direções paralela ($n_{//}$) e perpendicular (n_{\perp}). Esta característica do material possuir diferentes índices de refração para polarizações ortogonais, como o próprio nome já diz, é chamada de birrefringência.

Para calcular a diferença entre os índices de refração, utilizaremos a matriz de Jones, que associa o campo elétrico emergente (\vec{E}') de um sistema óptico com o campo elétrico incidente \vec{E} sobre este sistema como o da figura 2.2.1, a relação entre o campo emergente e o campo incidente é dado por [37,40]:

$$\begin{pmatrix} E'_x \\ E'_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} J_{xx} & J_{xy} \\ J_{yx} & J_{yy} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{0x} e^{i\xi_x} \\ E_{0y} e^{i\xi_y} \end{pmatrix}, \quad (2.2.1)$$

onde a matriz 2 X 2, na equação acima, é a de Jones, considerando um feixe incidente (veja figura 2.2.1) não polarizado, ou seja:

$$E_{0x} = E_{0y} = \frac{1}{\sqrt{2}} E_0, \quad (2.2.2)$$

logo a equação (2.2.1) fica:

$$\begin{pmatrix} E'_x \\ E'_y \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} E_0 \begin{pmatrix} J_{xx} e^{i\xi_x} + J_{xy} e^{i\xi_y} \\ J_{yx} e^{i\xi_x} + J_{yy} e^{i\xi_y} \end{pmatrix}. \quad (2.2.3)$$

A intensidade do campo emergente é dada proporcional a:

$$I_{em} \propto \langle E' | E' \rangle = \begin{pmatrix} E_x'^* & E_y'^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E'_x \\ E'_y \end{pmatrix} = \frac{1}{2} |E_0|^2 (J_{xx}^2 + J_{xy}^2 + J_{yx}^2 + J_{yy}^2) \quad (2.2.4)$$

$$\langle E' | E' \rangle = \begin{pmatrix} E_x'^* & E_y'^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E'_x \\ E'_y \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} E_0 (J_{xx} e^{-i\xi_x} + J_{xy} e^{-i\xi_y} \quad J_{yx} e^{-i\xi_x} + J_{yy} e^{-i\xi_y}) \frac{1}{\sqrt{2}} E_0 \begin{pmatrix} J_{xx} e^{i\xi_x} + J_{xy} e^{i\xi_y} \\ J_{yx} e^{i\xi_x} + J_{yy} e^{i\xi_y} \end{pmatrix}$$

$$\langle E' | E' \rangle = \frac{1}{2} E_0^2 (J_{xx} e^{-i\xi_x} + J_{xy} e^{-i\xi_y} \quad J_{yx} e^{-i\xi_x} + J_{yy} e^{-i\xi_y}) \begin{pmatrix} J_{xx} e^{i\xi_x} + J_{xy} e^{i\xi_y} \\ J_{yx} e^{i\xi_x} + J_{yy} e^{i\xi_y} \end{pmatrix}$$

$$\langle E' | E' \rangle = \frac{1}{2} E_0^2 [(J_{xx} e^{-i\xi_x} + J_{xy} e^{-i\xi_y})(J_{xx} e^{i\xi_x} + J_{xy} e^{i\xi_y}) + (J_{yx} e^{-i\xi_x} + J_{yy} e^{-i\xi_y})(J_{yx} e^{i\xi_x} + J_{yy} e^{i\xi_y})]$$

$$\langle E'|E'\rangle = \frac{1}{2}E_0^2[J_{xx}^2 + J_{xx}J_{xy}e^{-i(\xi_x-\xi_y)} + J_{xx}J_{xy}e^{i(\xi_x-\xi_y)} + J_{xy}^2 + J_{yx}^2 + J_{yx}J_{yy}e^{-i(\xi_x-\xi_y)} + J_{yx}J_{yy}e^{i(\xi_x-\xi_y)} + J_{yy}^2],$$

onde os termos cruzados envolvendo $(\xi_x - \xi_y)$ são nulos devido à natureza aleatória das fases associadas com a luz não polarizada e $I_{inc} = E_0^2$, logo:

$$\frac{I_{em}}{I_{in}} = \frac{1}{2} (J_{xx}^2 + J_{xy}^2 + J_{yx}^2 + J_{yy}^2). \quad (2.2.5)$$

A equação (2.2.5) é utilizada para calcular a transmitância de uma rede birrefringente, considerando a placa da figura 2.2.1 com uma espessura d , a defasagem será dada por [41]:

$$\Gamma = \frac{2\pi}{\lambda} (n_{//} - n_{\perp})d. \quad (2.2.6)$$

A matriz de Jones, para uma placa birrefringente pode ser escrita como [41]:

$$J = \begin{pmatrix} e^{-i\Gamma/2} \cos^2 \psi + e^{i\Gamma/2} \sin^2 \psi & -i \sin(\Gamma/2) \sin(2\psi) \\ -i \sin(\Gamma/2) \sin(2\psi) & e^{i\Gamma/2} \cos^2 \psi + e^{-i\Gamma/2} \sin^2 \psi \end{pmatrix}, \quad (2.2.7)$$

onde Γ é a defasagem dada pela equação (2.2.6) e ψ é o ângulo azimutal entre o eixo lento (eixo s) e o eixo x ou o eixo rápido (eixo f) e o eixo y (veja figura 2.2.1).

A matriz de Jones para um polarizador é dada por [37,40]:

$$J_p = \begin{pmatrix} p_x & 0 \\ 0 & p_y \end{pmatrix}, \quad (2.2.8)$$

onde p_i , com $i = x$ ou y , é o fator de atenuação do polarizador, sendo que $0 \leq p_i \leq 1$ e que para uma transmissão completa ao longo do eixo i (x ou y) $p_i = 1$ e para uma atenuação completa $p_i = 0$. Para um polarizador linear ideal há uma transmissão completa ao longo de um eixo e uma atenuação completa ao longo do outro. Se tivermos um polarizador linear horizontal ideal a matriz de Jones será dada por:

$$J_{p_x} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.2.9)$$

e para um polarizador linear vertical ideal, a matriz de Jones será:

$$J_{p_y} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (2.2.10)$$

Vamos considerar que a placa da figura 2.2.1 esteja colocada entre dois polarizadores lineares ideais e cruzados, onde o primeiro polarizador, ao longo do caminho \vec{E} , tem o seu eixo de transmissão na direção y e o segundo na direção x , logo utilizando as equações (2.2.7), (2.2.9) e (2.2.10) podemos escrever a matriz de Jones para este sistema:

$$J = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{-i\Gamma/2} \cos^2 \psi + e^{i\Gamma/2} \operatorname{sen}^2 \psi & -i \operatorname{sen}(\Gamma/2) \operatorname{sen}(2\psi) \\ -i \operatorname{sen}(\Gamma/2) \operatorname{sen}(2\psi) & e^{i\Gamma/2} \cos^2 \psi + e^{-i\Gamma/2} \operatorname{sen}^2 \psi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$J = \begin{pmatrix} 0 & -i \operatorname{sen}(\Gamma/2) \operatorname{sen}(2\psi) \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (2.2.11)$$

utilizando a equação (2.2.5) temos que a razão entre as intensidades do feixe emergente e incidente será:

$$\frac{I_{em}}{I_{in}} = \frac{1}{2} \operatorname{sen}^2(\Gamma/2) \operatorname{sen}^2(2\psi). \quad (2.2.12)$$

Para $\psi = 45^\circ$ e utilizando (2.2.6), a equação (2.2.12) fica:

$$\frac{I_{em}}{I_{in}} = \sin^2 \left(\frac{\pi d \Delta n}{\lambda} \right). \quad (2.2.13)$$

Logo da relação acima, é possível calcular a birrefringência ($\Delta n = n_{//} - n_{\perp}$), conhecendo a razão entre as intensidades dos feixes emergente e incidente do analisador e a espessura d da placa [42-43].

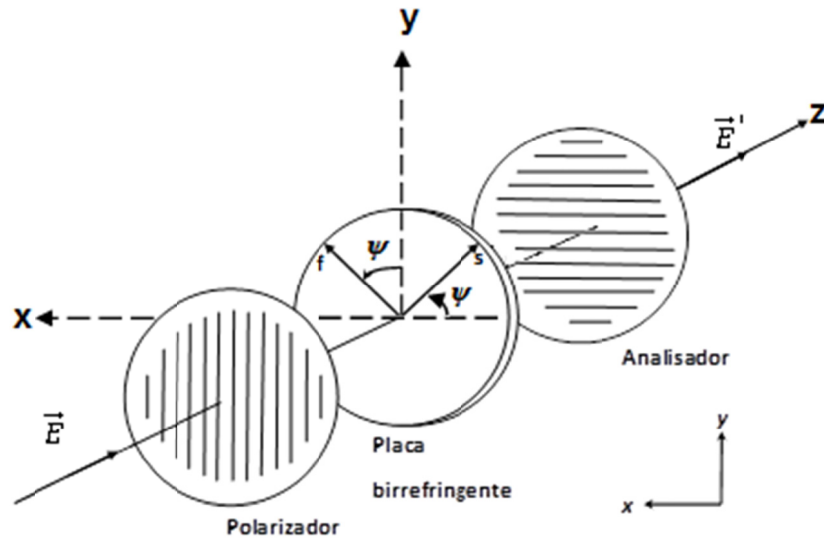


Figura 2.2.1 Uma placa birrefringente intercalada entre dois polarizadores.

Agora vamos rodar a placa birrefringente de um ângulo θ em relação ao eixo do primeiro polarizador e obter a relação (2.2.13). Para simplificar vamos considerar a matriz de Jones da placa birrefringente (equação 2.2.7), como:

$$J_{bir} = \begin{pmatrix} J_{11} & J_{12} \\ J_{21} & J_{22} \end{pmatrix}. \quad (2.2.14)$$

A matriz de Jones de rotação é dada por [40]:

$$J(\theta) = \begin{pmatrix} \cos \theta & \text{sen } \theta \\ -\text{sen } \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (2.2.15)$$

e a matriz da placa birrefringente rodada é encontrada utilizando a seguinte transformação de rotação:

$$J_{bir}(\theta) = J(-\theta)J_{bir}J(\theta). \quad (2.2.16)$$

Então utilizando (2.2.14) e (2.2.15) calcula-se:

$$J_{bir}(\theta) = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\operatorname{sen} \theta \\ \operatorname{sen} \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_{11} & J_{12} \\ J_{21} & J_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \theta & \operatorname{sen} \theta \\ -\operatorname{sen} \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (2.2.17)$$

$$J_{bir}(\theta) = \begin{pmatrix} J_{11} \cos^2 \theta + J_{22} \operatorname{sen}^2 \theta - \operatorname{sen} \theta \cos \theta [J_{12} + J_{21}] & +J_{12} \cos^2 \theta - J_{21} \operatorname{sen}^2 \theta + \operatorname{sen} \theta \cos \theta [J_{11} - J_{22}] \\ \operatorname{sen} \theta \cos \theta [J_{11} - J_{22}] - J_{12} \operatorname{sen}^2 \theta + J_{21} \cos^2 \theta & J_{11} \operatorname{sen}^2 \theta + J_{22} \cos^2 \theta + \operatorname{sen} \theta \cos \theta [J_{12} + J_{21}] \end{pmatrix} \quad (2.2.18)$$

Agora, utilizando as matrizes dos polarizadores vertical e horizontal (equações 2.2.9 e 2.2.10), podemos calcular a matriz de Jones para todo o sistema:

$$J_S(\theta) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} J_{bir}(\theta) \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix},$$

então utilizando (2.2.18) temos:

$$J_S(\theta) = \begin{pmatrix} 0 & J_{12} \cos^2 \theta - J_{21} \operatorname{sen}^2 \theta + \operatorname{sen} \theta \cos \theta (J_{11} - J_{22}) \\ 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.2.19)$$

Comparando (2.2.7) com (2.2.14) e utilizando em (2.2.19) temos:

$$J_S(\theta) = \begin{pmatrix} 0 & i \operatorname{sen}(\Gamma/2) \operatorname{sen}(2\psi) [\cos^2 \theta - \operatorname{sen}^2 \theta] + \operatorname{sen} \theta \cos \theta \{e^{-i\Gamma/2} [\cos^2 \psi - \operatorname{sen}^2 \psi] - e^{i\Gamma/2} [\cos^2 \psi - \operatorname{sen}^2 \psi]\} \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$J_S(\theta) = \begin{pmatrix} 0 & i \operatorname{sen}(\Gamma/2) \operatorname{sen}(2\psi) \cos(2\theta) + \operatorname{sen} \theta \cos \theta \cos(2\psi) [e^{-i\Gamma/2} - e^{i\Gamma/2}] \\ 0 & 0 \end{pmatrix},$$

utilizando $\psi = 45^\circ$ temos:

$$J_S(\theta) = \begin{pmatrix} 0 & i \operatorname{sen}(\Gamma/2) \cos(2\theta) \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (2.2.20)$$

então utilizando (2.2.6) e (2.2.20), a equação (2.2.5) fica:

$$\frac{I_{em}}{I_{in}} = \sin^2\left(\frac{\pi d \Delta n}{\lambda}\right) \cos^2(2\theta). \quad (2.2.21)$$

Esta equação relaciona os feixes emergente e incidente de um sistema, quando a placa birrefringente é rodada. Assim conhecendo a espessura da placa e o comprimento de onda incidente, podemos calcular a birrefringência ($\Delta n = n_{//} - n_{\perp}$). Para um caso mais geral, podemos incluir uma fase no cosseno da equação (2.2.21), que representa quanto a placa birrefringente pode inicialmente estar rodada em relação ao primeiro polarizador, assim temos:

$$I_{em} = I_{in} \sin^2\left(\frac{\pi d \Delta n}{\lambda}\right) \cos^2(2\theta + \delta) \quad (2.2.22)$$

2.3 Dicroísmo Circular

No início do século XIX, Biot e Fresnel desenvolveram a teoria do dicroísmo circular (CD), que é a diferença entre a absorção de luz circularmente polarizada à direita e de luz circularmente polarizada à esquerda que incide em um dado material. Esta diferença surge devido a uma assimetria estrutural [44-45]. Moléculas com centros quirais ou orientadas podem apresentar dicroísmo circular [19]. Desta forma, as medidas de dicroísmo circular podem dar informações a respeito da anisotropia e o ordenamento das amostras.

A luz circularmente polarizada é uma sobreposição de duas ondas com mesma amplitude oscilando perpendicularmente entre si com uma diferença de fase de $\pi/2$ ou $-\pi/2$, representando luz circularmente polarizada à direita ou à esquerda, respectivamente. Dizemos que a luz esta circularmente polarizada à direita, quando a onda estiver se aproximando e o vetor campo elétrico desta parecer estar rodando no sentido anti-horário. Quando o vetor campo

elétrico parecer estar rodando no sentido horário, dizemos que a luz está circularmente polarizada à esquerda. A figura 2.3.1 mostra as duas situações anteriores.

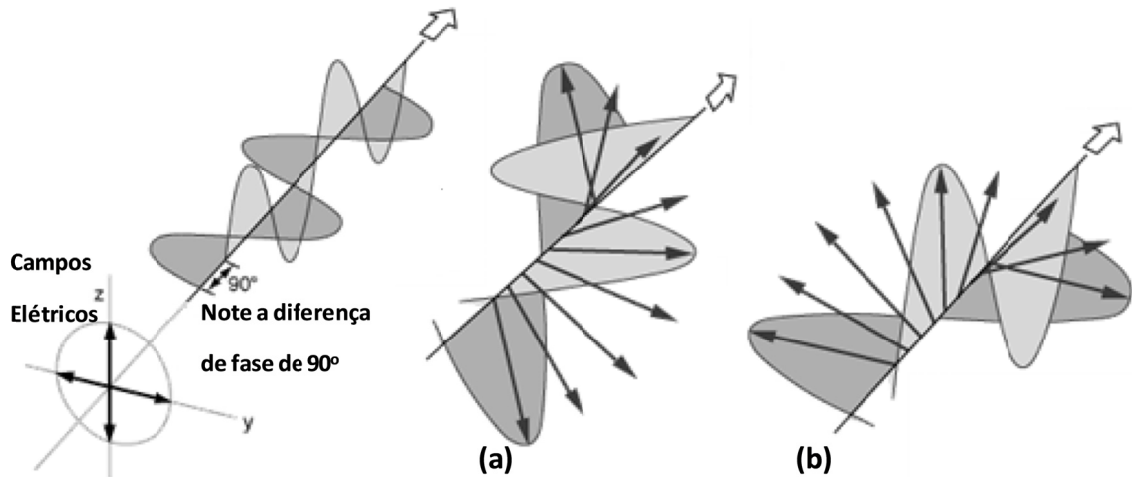


Figura 2.3.1 Luz circularmente polarizada (a) à esquerda, ocorre quando a onda está aproximando-se de um observador e parecer estar rodando no sentido horário e (b) à direita.

A lei de Beer-Lambert, equação (2.1.14), continua válida para os dois tipos de luzes circularmente polarizadas. Assim podemos escrever:

$$A_E(\lambda) = \epsilon_E(\lambda)\ell c \quad (2.3.1)$$

$$A_D(\lambda) = \epsilon_D(\lambda)\ell c, \quad (2.3.2)$$

onde $A_E(\lambda)$ e $A_D(\lambda)$ são as absorções para a luz polarizada circularmente à esquerda e à direita, respectivamente. E $\epsilon_E(\lambda)$ e $\epsilon_D(\lambda)$ são os coeficientes de absorção molar para a luz polarizada circularmente à esquerda e à direita, respectivamente. Desta maneira, a partir de (2.3.1) e (2.3.2), podemos calcular a diferença de absorção para a luz circularmente polarizada à esquerda e a circularmente polarizada à direita:

$$\Delta A(\lambda) = \Delta\epsilon(\lambda)\ell c, \quad (2.3.3)$$

onde $\Delta\epsilon(\lambda) = \epsilon_E(\lambda) - \epsilon_D(\lambda)$.

De maneira análoga, quando um filme excitado emite luz linearmente polarizada tem um fator de anisotropia (veja seção 2.1.3), a fluorescência polarizada circularmente produz um fator de assimetria, g , que é definido por [20,46-49]:

$$g = 2 \frac{I_E - I_D}{I_E + I_D}, \quad (2.3.4)$$

onde I_E e I_D são as intensidades da emissão polarizada circularmente à esquerda e à direita, respectivamente.

2.4 A Elipsometria de Emissão

A elipsometria de emissão é uma técnica que permite descrever completamente o estado de polarização da luz emitida por materiais luminescentes. A ideia principal é que o estado de polarização da luz emitida é descrito pelos parâmetros de Stokes, que pode ser representado por uma matriz, também conhecida como vetor de Stokes [23,50-51]:

$$S = \begin{pmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix}, \quad (2.4.1)$$

onde S_0 está relacionado à intensidade total do campo óptico, S_1 descreve a diferença de intensidade luz polarizada linearmente vertical e horizontal, S_2 fornece a diferença de intensidade de luz polarizada linearmente -45° e $+45^\circ$, finalmente, S_3 a diferença de intensidade de luz polarizada circularmente à esquerda e à direita. Para se obter os parâmetros de Stokes utiliza-se o método da análise de Fourier com um quarto de onda giratório e um polarizador linear P , como mostra a figura 2.4.1.

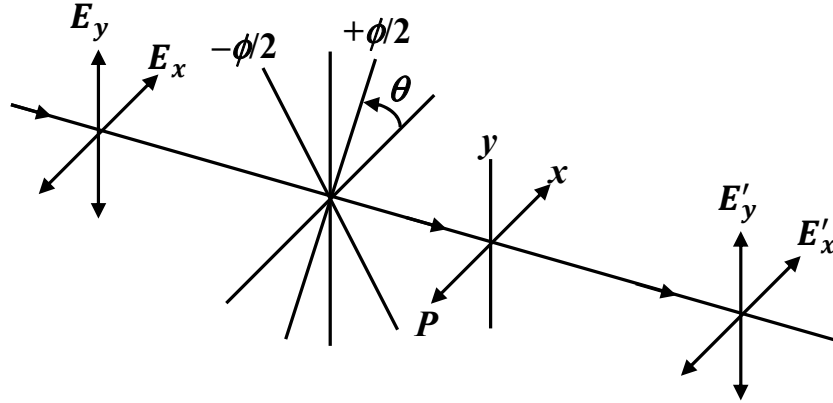


Figura 2.4.1 Esquema de propagação de uma onda eletromagnética e a medição dos parâmetros de Stokes utilizando uma placa quarto de onda que é rodada por um ângulo θ e um polarizador P linear.

A partir desse método é possível relacionar a intensidade do campo emergente (E'_x e E'_y) com os parâmetros de Stokes do campo incidente (E_x e E_y) através da seguinte expressão [23,50-51]:

$$I(\theta) = \frac{1}{2} [A + B \operatorname{sen}(2\theta) + C \operatorname{cos}(4\theta) + D \operatorname{sen}(4\theta)] \quad (2.4.2)$$

onde:

$$A = S_0 + \frac{S_1}{2}, B = -S_3, C = \frac{S_1}{2} \text{ e } D = \frac{S_2}{2}, \quad (2.4.3)$$

para um polarizador com eixo de transmissão na horizontal, ou

$$A = S_0 - \frac{S_1}{2}, B = S_3, C = -\frac{S_1}{2} \text{ e } D = -\frac{S_2}{2}, \quad (2.4.4)$$

para um polarizador com eixo de transmissão na vertical.

A equação (2.4.2) é uma série de Fourier truncada, com um termo constante A , um termo com frequência dupla (B) e dois termos com frequências quádruplas (C e D). Como a expressão (2.4.2) é uma série de Fourier, ela admite uma única solução para os parâmetros A , B ,

C e D , o que é uma grande vantagem para se obter os parâmetros de maneira fácil e precisa. Também, pode-se, a partir dos parâmetros de Stokes, obter o grau de polarização do campo incidente (E_x e E_y) através da expressão:

$$P = \frac{\sqrt{S_1^2 + S_2^2 + S_3^2}}{S_0}. \quad (2.4.5)$$

Os parâmetros de Stokes também podem fornecer informações a respeito da elipse de polarização, como o ângulo azimutal ψ , que mostra quando a elipse de polarização está rodada em relação ao eixo x , e a elipticidade χ (veja figura 2.4.2), através das seguintes relações [23]:

$$\text{tg}(2\psi) = \frac{S_2}{S_1} \quad (2.4.6)$$

e

$$\text{tg}(2\chi) = \frac{S_3}{S_0}, \quad (2.4.7)$$

sendo a elipticidade originalmente definida, baseada na figura 2.4.2, por:

$$\text{tg} \chi = \pm \frac{b}{a}. \quad (2.4.8)$$

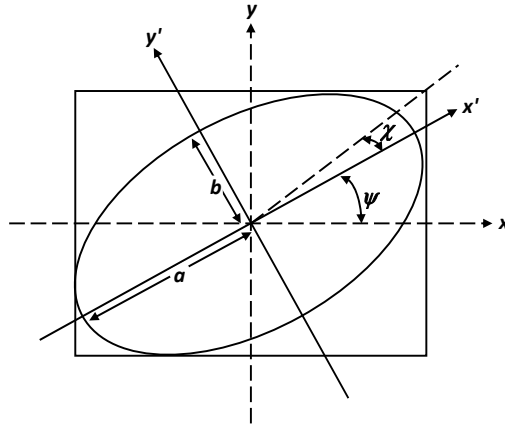


Figura 2.4.2 Figura da elipse de polarização

Além disso, a partir dos parâmetros de Stokes é possível obter o fator de anisotropia linear, r , (equação 2.1.1), o fator de assimetria, g , (equação 2.3.4), o dicroísmo circular, entre outros fatores.

Então inicialmente vamos ver como fica o fator de assimetria, g , considerando que $I_E = I(-45)$ e que $I_D = I(45)$, então de (2.4.2) temos:

$$I_E = I(-45) = \frac{1}{2}[A - B - C] \quad (2.4.9)$$

$$I_D = I(45) = \frac{1}{2}[A + B - C]. \quad (2.4.10)$$

Substituindo (2.4.9) e (2.4.10) em (2.3.4) temos:

$$g = 2 \frac{\frac{1}{2}[A+B-C] - \frac{1}{2}[A-B-C]}{\frac{1}{2}[A+B-C] + \frac{1}{2}[A-B-C]}$$

$$g = 2 \frac{B}{(A-C)}. \quad (2.4.11)$$

Substituindo (2.4.3) ou (2.4.4) em (2.4.11) obtemos:

$$g = \pm 2 \frac{S_3}{S_0}, \quad (2.4.12)$$

com o sinal positivo para o polarizador da figura 2.4.1 com seu eixo de transmissão na vertical e o sinal negativo com seu eixo de transmissão na horizontal.

Agora, vamos calcular o fator de anisotropia, r , em função dos parâmetros de Stokes. Para tanto, podemos escrever os parâmetros de Stokes em função das intensidades do campo elétrico como [23,37]:

$$S_0 = E_{ox}^2 + E_{oy}^2 \quad (2.4.13)$$

$$S_1 = E_{ox}^2 - E_{oy}^2 \quad (2.4.14)$$

$$S_2 = 2E_{ox}E_{oy} \cos \delta \quad (2.4.15)$$

$$S_3 = 2E_{ox}E_{oy} \text{sen} \delta. \quad (2.4.16)$$

Finalmente, considerando que a componente y está na direção vertical do referencial do laboratório e que x está na direção horizontal neste referencial. Sabendo que $E_{ox}^2 = I_{0x}$ e $E_{oy}^2 = I_{0y}$, onde I_{0i} é intensidade do feixe na direção i . Agora vamos considerar que uma amostra é excitada com um feixe na direção y , assim temos que $E_{0x}^2 = I_{//,\perp}$ e $E_{0y}^2 = I_{//,//}$, onde $I_{//,\perp}$, se refere à emissão na direção perpendicular (\perp) devido à excitação na direção paralela ($//$). Logo as equações (2.4.13) e (2.4.14) ficam:

$$S_o = I_{//,\perp} + I_{//,//} \quad (2.4.17)$$

$$S_1 = I_{//,\perp} - I_{//,//}, \quad (2.4.18)$$

então somando as equações (2.4.17) com (2.4.18) temos:

$$S_o + S_1 = 2I_{//,\perp} \quad (2.4.19)$$

e subtraindo (2.4.18) de (2.4.17) temos:

$$S_o - S_1 = 2I_{//,//}, \quad (2.4.20)$$

Substituindo (2.4.19) e (2.4.20) em (2.1.1) obtemos [52]:

$$r = \frac{-2S_1/S_0}{3+S_1/S_0}. \quad (2.4.21)$$

Isto mostra que sabendo os parâmetros de Stokes além de informações a respeito do estado de polarização da luz emitida pelo material, podemos determinar o fator de assimetria e a anisotropia da amostra para emissão. Note que aqui não usamos o fator G de correção, pois os parâmetros de Stokes já se referem ao eixo incidente no detector onde tem um polarizador (analisador) fixo, que elimina o problema da rede de difração.

Agora, vamos ver como determinar o dicroísmo circular utilizando os parâmetros de Stokes. Primeiramente vamos utilizar o fato de que os parâmetros de Stokes de dois feixes ópticos completamente independentes podem ser adicionados e representados pelos parâmetros de Stokes dos feixes combinados [23]:

$$\begin{pmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_0^{(1)} \\ S_1^{(1)} \\ S_2^{(1)} \\ S_3^{(1)} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} S_0^{(2)} \\ S_1^{(2)} \\ S_2^{(2)} \\ S_3^{(2)} \end{pmatrix}, \quad (2.4.22)$$

onde $S_i^{(1)}$ e $S_i^{(2)}$ são os parâmetros de Stokes dos feixes independentes.

Uma consequência deste fato é que a luz não polarizada pode ser decomposta em dois feixes (independentes) de luz polarizadas circularmente à direita e à esquerda, isto é:

$$I_0 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{I_0}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} + \frac{I_0}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix} \quad (2.4.23)$$

Desse modo, para a medida de dicroísmo circular consideremos um feixe de luz não polarizada incidindo sobre uma amostra, como mostra a figura 2.4.3. Seja I_0 a intensidade do feixe incidente sobre a amostra e I_t a intensidade do feixe transmitido pela amostra.

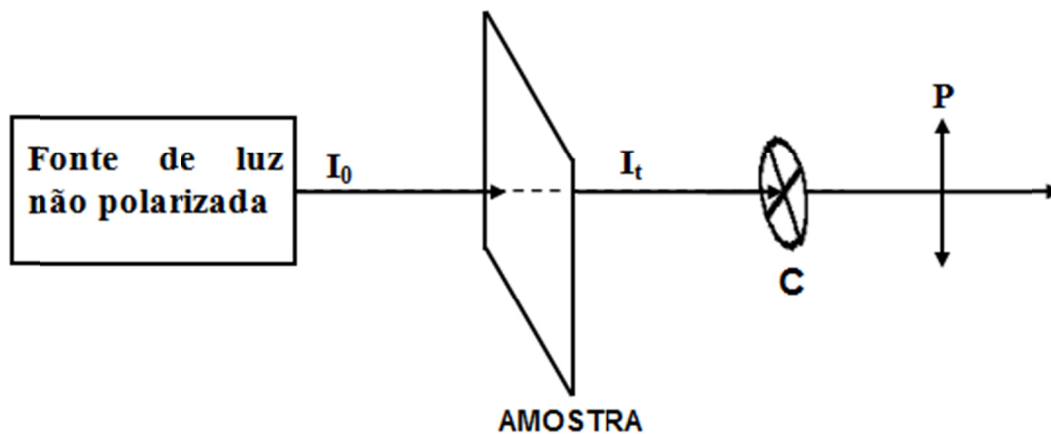


Figura 2.4.3 Esquema para medida de dicroísmo circular através dos parâmetros de Stokes, onde I_0 é a intensidade do feixe de luz incidente na amostra, I_t é a intensidade do feixe transmitido, C é a placa quarto de onda que é rodada e P é o polarizador.

A absorção desta amostra é dada pela equação (2.1.13), que para este caso podemos escrever:

$$A(\lambda) = \log \left[\frac{I_0(\lambda)}{I_t(\lambda)} \right]. \quad (2.4.24)$$

Como foi visto anteriormente (seção 2.3), o dicroísmo circular é a diferença entre as absorções para a luz polarizada circularmente à esquerda e à direita e, também, vimos que a lei de Beer-Lambert continua válida para estes dois tipos de luz circularmente polarizada. Utilizando o fato de que uma luz não polarizada pode ser decomposta em dois feixes independentes de luz polarizada circularmente à esquerda e à direita (veja equação 2.4.23), podemos escrever que:

$$A_E(\lambda) = \log \left[\frac{I_0(\lambda)}{I_E(\lambda)} \right] \text{ e} \quad (2.4.25)$$

$$A_D(\lambda) = \log \left[\frac{I_0(\lambda)}{I_D(\lambda)} \right], \quad (2.4.26)$$

onde $A_E(\lambda)$ e $A_D(\lambda)$ são as absorções para a luz polarizada circularmente à esquerda e à direita, respectivamente, e $I_0(\lambda)$ é a intensidade do feixe de luz incidente, $I_E(\lambda)$ e $I_D(\lambda)$ são as intensidades dos feixes transmitidos da luz polarizada circularmente à esquerda e à direita, respectivamente. Logo temos:

$$\Delta A(\lambda) = A_E(\lambda) - A_D(\lambda) = \log \left[\frac{I_0(\lambda)}{I_E(\lambda)} \right] - \log \left[\frac{I_0(\lambda)}{I_D(\lambda)} \right]$$

$$\Delta A(\lambda) = \log \left[\frac{\frac{I_0(\lambda)}{I_E(\lambda)}}{\frac{I_0(\lambda)}{I_D(\lambda)}} \right],$$

como $I_0(\lambda)$ é a intensidade do feixe incidente na amostra e é o mesmo para as duas absorções temos:

$$\Delta A(\lambda) = \log \left[\frac{I_D(\lambda)}{I_E(\lambda)} \right]. \quad (2.4.27)$$

Verificamos da equação (2.4.27), que a diferença entre as absorções para as luzes circularmente polarizadas à esquerda e à direita, não depende da intensidade do feixe incidente na amostra e apenas dos feixes transmitido, desta maneira, podemos realizar a elipsometria, agora para o feixe transmitido (veja figura 2.4.3), utilizando as equações (2.4.9), (2.4.10) e (2.4.27):

$$\Delta A(\lambda) = \log \left[\frac{A-B-C}{A+B-C} \right] \quad (2.4.28)$$

Substituindo (2.4.3) em (2.4.28)

$$\Delta A(\lambda) = \log \left[\frac{1+S_3/S_0}{1-S_3/S_0} \right]. \quad (2.4.29)$$

Desse modo, realizando as medidas de elipsometria para o feixe transmitido pela amostra, podemos obter os parâmetros de Stokes para este feixe e através destes calcular o dicroísmo circular.

2.5 Cristais Líquidos

2.5.1 Introdução

Atualmente, os cristais líquidos são bem conhecidos por uma grande parte da comunidade devido aos *displays* de cristais líquidos de calculadoras e de relógios, telas LCD de TV entre outros. Entretanto, comumente é muito menos conhecido a função destes displays ou o fundo científico do estado líquido cristalino que pode ser considerado uma condição física especial.

Em 1888, Friedrich Reinitzer, em seus experimentos, observou que um material conhecido como benzoato de colesterila tinha dois pontos distintos de fusão [53] e também verificou que aumentando a temperatura de uma amostra sólida deste composto ocorria uma transição para um líquido turvo e que aumentando mais a temperatura o material sofreu novamente uma transição, mas, desta vez, para um líquido transparente. Reinitzer, por si próprio, não foi capaz de explicar os dois pontos de fusão nem o aparecimento do líquido turvo. Entretanto, ele enviou as amostras de seus compostos a Otto Lehmann (1889). Lehman observou que substâncias como oleato de amônio e p-azoxi-fenetol fundiam, passando por um estado intermediário no qual o líquido era birrefringente [54]. Coube a Lehmann a designação cristal líquido por pensar que a única diferença entre os cristais líquidos e os cristais sólidos se resumia ao grau de fluidez.

A designação cristal líquido tem sido largamente utilizada nos dias atuais, que é parcialmente devido a novos tipos moleculares de substâncias líquido-cristalinas. Os cristais líquidos são substâncias que se apresentam em estados intermediários da matéria, cujas propriedades estão compreendidas entre a de um sólido cristalino e de um líquido convencional. Estado este chamado de mesomórfico (do Grego *mesos morphe*: entre dois estados). Eles são caracterizados por possuírem um grau de ordem molecular intermediário, entre a ordem orientacional e de longo alcance dos sólidos cristalinos e a desordem de longo alcance dos líquidos isotrópicos e gases [55], veja figura 2.5.1. Num líquido isotrópico, qualquer propriedade física verificada independe da direção da medida. Num sólido cristalino, por outro lado, pode-se definir planos de simetria. O cristal líquido também pode ser definido como sendo um líquido “orientacionalmente ordenado” ou um sólido “posicionalmente desordenado”, combinando a

anisotropia ótica e elétrica do estado sólido com a fluidez e mobilidade molecular do estado líquido.

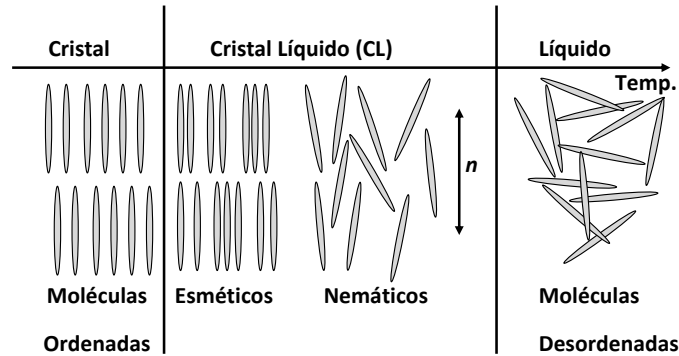


Figura 2.5.1 Cristal líquido apresenta uma ordem molecular intermediária entre os sólidos cristalinos e os líquidos isotrópicos [55].

Nos cristais líquidos um eixo molecular tende a apontar numa direção preferencial, ou seja, a direção média de orientação do eixo maior da molécula, essa direção preferencial é chamada de *director*, que é vetor unitário representado por \hat{n} que aponta ao longo dessa direção [56]. Para quantificar o ordenamento orientacional de um cristal líquido, definimos o parâmetro de ordem, que pode ser feito de vários modos, como uma média de um polinômio de Legendre de segunda ordem [56]:

$$S = \left\langle \frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right\rangle, \quad (2.5.1)$$

onde θ , que varia entre 0 e 90° , é o ângulo entre a direção do eixo maior da molécula e o \hat{n} (figura 2.5.2), sendo o *director* definido como um vetor unitário na direção média de onde as moléculas do cristal líquido estão preferencialmente orientadas [57], já que estas não estão completamente ordenadas como nos sólidos cristalinos, nem tão desordenadas como nos líquidos. Quando as moléculas estão todas alinhadas, que seria o exemplo de um cristal perfeito, temos $\theta = 0$ e assim $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1$, logo se tem $S = 1$, que é o máximo valor que S pode assumir. Quando as moléculas estiverem todas desalinhadas, o caso do líquido isotrópico, tem-se que $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1/3$ e conseqüentemente $S = 0$. Assim, S varia entre 0 e 1 , valores típicos do parâmetro de ordem para o cristal líquido variam entre $0,3$ e $0,9$ [58]. O parâmetro de ordem varia com a temperatura, sofrendo um decréscimo com o aumento da temperatura, como ilustra o gráfico da figura 2.5.3.

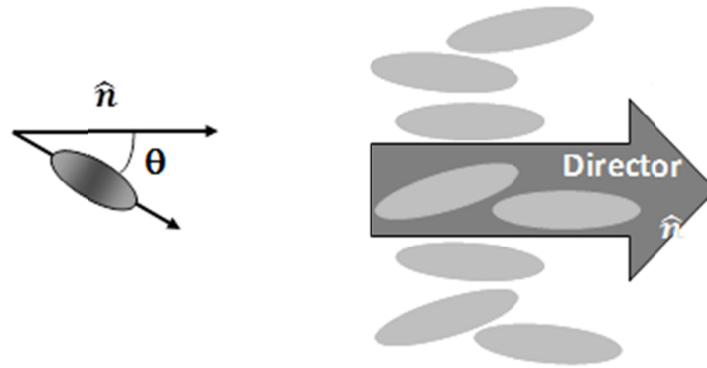


Figura 2.5.2 Director \hat{n} , definido como um vetor unitário na direção preferencial onde as moléculas do cristal líquido estão preferencialmente orientadas.

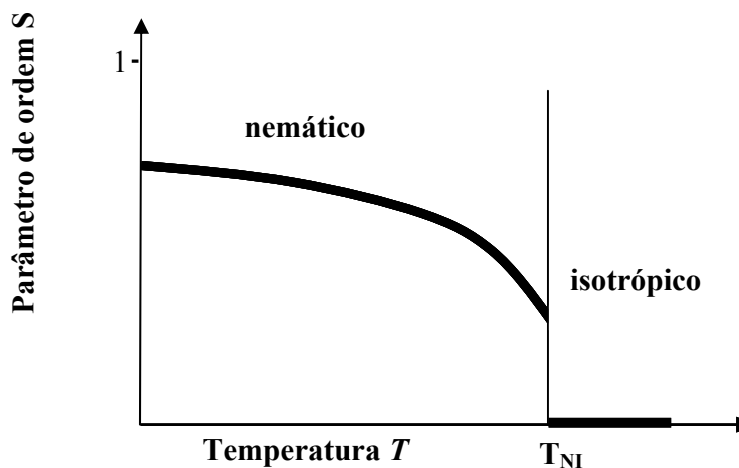


Figura 2.5.3 Dependência típica da temperatura do parâmetro de ordem S para um cristal líquido nemático T_{NI} é a temperatura de transição de fase: nemático-isotrópico [58].

2.5.2 Tipos de Cristais Líquidos

Os cristais líquidos podem ser divididos em três grandes categorias, de acordo com os parâmetros relevantes na transição de fase: termotrópico, liotrópico e anfotrópico.

Para o caso dos cristais líquidos termotrópicos (CLT), os parâmetros relevantes para a transição de fase são basicamente a temperatura e em menor grau a pressão. Enquanto os cristais líquidos liotrópicos o parâmetro relevante é a concentração, já os anfotrópicos podem ter comportamento tanto termotrópico como liotrópico [59].

2.5.3 Fases do Cristal Líquido

A ordem espacial dos cristais líquidos varia progressivamente, originando vários tipos de fases líquido-cristalinas ou as mesofases, que podem ser divididas em três grandes grupos: nemática, colestérica e esméticas [56].

Na fase nemática (figura 2.5.4-a) existe uma certa ordem orientacional e as moléculas tendem a ficar paralelas ao director. A fase colestérica (figura 2.5.4-b) é bem semelhante á fase nemática, mas a estrutura nessa fase tem uma distorção helicoidal.

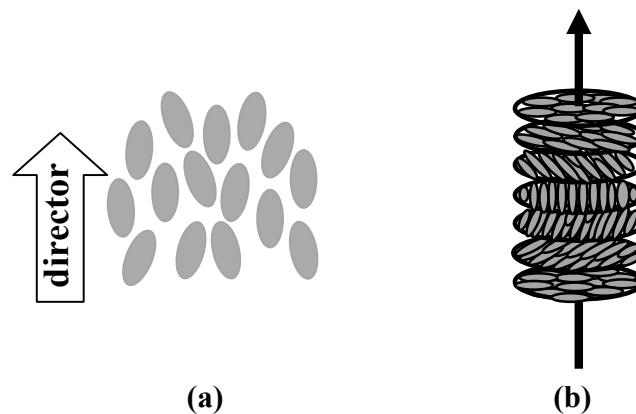


Figura 2.5.4 Arranjo das moléculas nas mesofases: nemática (a) e colestérica (b).

A fase esmética, além da ordem orientacional da fase nemática, possui uma ordem posicional. Nesta fase as moléculas se organizam em camadas, empilhadas uma sobre a outra formando camadas (os planos esméticos), não havendo uma ordem posicional dentro de cada camada, onde as moléculas podem mover-se livremente como num líquido isotrópico. Porém, pode existir um ordenamento nos planos das camadas, que dá origem às diferentes fases esméticas. Hoje são conhecidas pelo menos uma dúzia destas fases. Entretanto, podemos citar pelo menos três fases mais conhecidas: esmética A, esmética B e esmética C [59-64].

Na mesofase esmética A (figura 2.5.5-a) as moléculas são perpendiculares às camadas, na esmética B (figura 2.5.5-b) há uma ordem orientacional nos planos esméticos, onde cada

molécula está rodeada em média por 6 outras, em um vértice de um hexágono. E por último, na esméctica C (figura 2.5.5-c), as moléculas estão inclinadas em relação à normal das camadas.

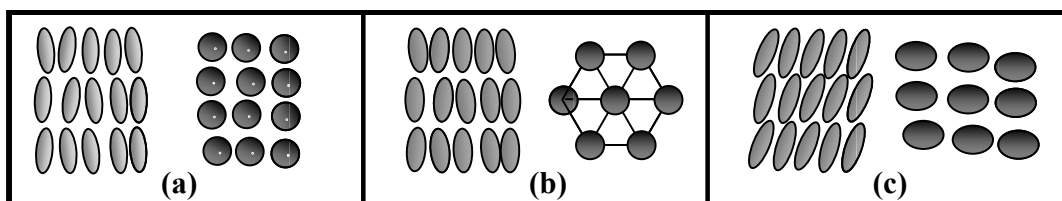


Figura 2.5.5 Fases eméticas A (a), B (b) e C (c) do cristal líquido.

Muitos cristais líquidos apresentam várias fases ao passar do estado sólido ao líquido. Alguns cristais líquidos podem passar de um estado sólido cristalino, para o esméctico C, depois para o esméctico A, em seguida para o nemático e por último para o estado líquido. A figura 2.5.6 mostra esta sequência de transições de fase.

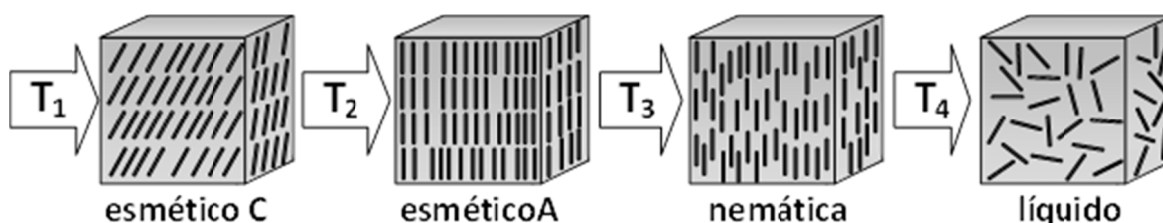


Figura 2.5.6 Exemplo de estados que podem passar alguns cristais líquidos, com $T_4 > T_3 > T_2 > T_1$.

2.6 O MEH-PPV

Polímeros conjugados são aqueles que apresentam alternância entre ligações duplas não-saturadas se ligações simples saturadas ao longo cadeia principal [65]. Sendo o PPV, ou poli(*p*fenilenovinileno), cuja estrutura é mostrada na figura 2.6.1, um dos primeiros polímeros eletroluminescentes a serem utilizados na aplicação de na fabricação de dispositivos poliméricos opto-eletrônicos [66].

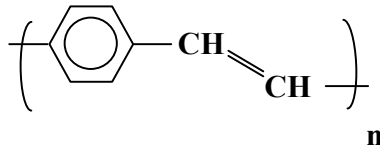


Figura 2.6.1 Estrutura química idealizada do PPV

Uma família de polímeros, nos quais grupos laterais são adicionados aos meros PPV, foi criada para resolver o problema de baixa solubilidade do PPV em solventes orgânicos comuns [67]. Entre estes polímeros encontra-se o MEH-PPV, ou poly[2-metóxi-5-(2-etilhexilóxi)-1,4-fenilenovinileno], que é um homopolímero, ou seja, apresenta uma única unidade repetitiva em sua cadeia, contendo uma haste dura de PPV em sua espinha dorsal combinado com grupos laterais alcoxy, esta estrutura é mostrada na figura 2.6.2.

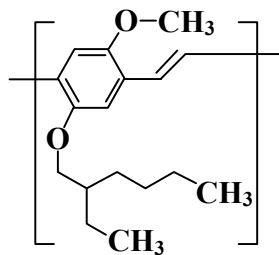


Figura 2.6.2 Estrutura química do monômero do MEH-PPV

O MEH-PPV é luminescente tanto em estado sólido, filme fino como em solução, sendo que para a cadeia isolada a fluorescência têm um máximo em torno de 550nm devido à transição $\pi^* \rightarrow \pi$. Observa-se um deslocamento para o vermelho, maiores de comprimento de onda, com o aumento da concentração e da polarizabilidade do solvente, influenciando a conformação do polímero e na interação entre cadeias poliméricas, principalmente [68-70].

3 Materiais e Métodos

3.1 Materiais

3.1.1 Os Cristais Líquidos

Os compostos 4,7 Bis(2-(4-(deciloxi)fenil)etnil)-[2,1,3]-benzotiadiazol, ao qual chamaremos de benzotiadiazol 1A (ou simplesmente 1A) e o 4,7-Bis(2-(4-(4-decylpiperazinil)fenil)etnil)-[2,1,3]-benzotiadiazol de benzotiadiazol 5A (ou simplesmente 5A), cujas estruturas e nomes são mostradas na figura 3.1.1, têm sua síntese descrita na referência [73], foram dissolvidos em diferentes concentrações molares (0,0125%, 0,025%, 0,075%, 0,15%, 0,20% e 0,25%) em cristais líquidos E7 e 5CB, cujas estruturas são mostradas na figura 3.1.2, adquiridos da Merck®. Primeiramente, filmes de PVA foram produzidos via *spin-coating* de uma solução de 2% (massa) em água a 3000rpm por 30s sob dois substratos de vidro. Os filmes são, então, esfregados unidirecionalmente com um veludo macio, um procedimento bem conhecido para induzir o alinhamento homogêneo planar dos cristais líquidos na direção das rugosidades feitas pelo esfregamento [74]. Os substratos são então colados um lado ao outro, de tal modo que as rugosidades fiquem entre os dois substratos, deixando um espaço da ordem de 20 μ m com espaçadores de “mylar” (veja figura 3.1.3). Depois as soluções de cristais líquidos e os compostos benzotiadiazol são introduzidas por capilaridade, obtendo assim o alinhamento molecular. Tais procedimentos foram realizados pelo Grupo de Cristais Líquidos e Micelas do Laboratório de Sistemas Anisotrópicos do Departamento de Física da Universidade Federal de Santa Catarina, em cooperação com o professor Dr. Ivan Helmuth Bechtold.

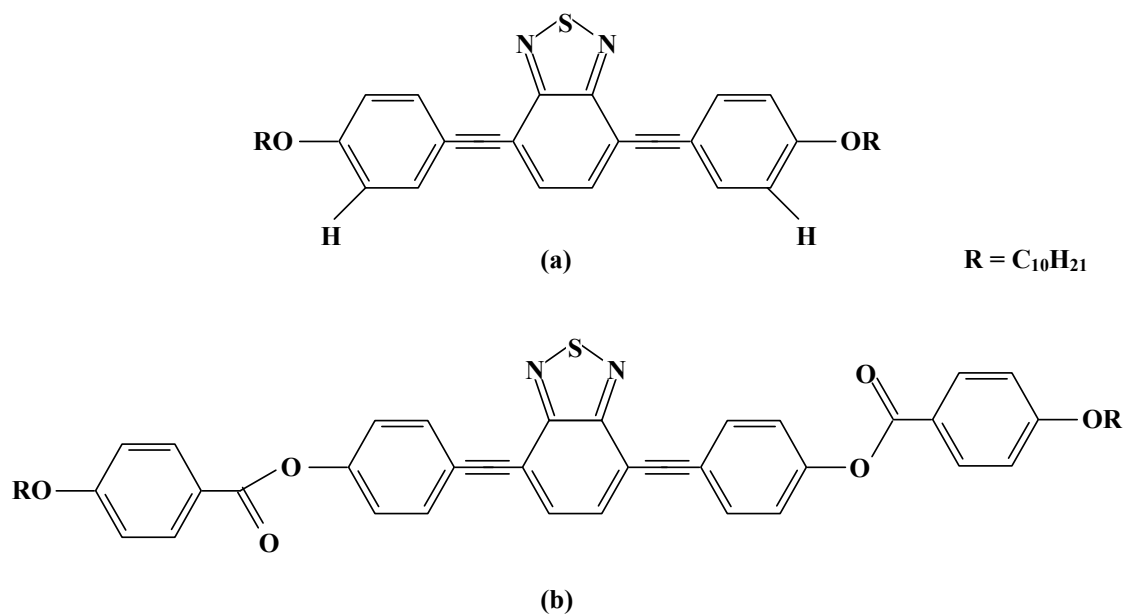


Figura 3.1.1 Estruturas dos (a) 4,7 Bis(2-(4-(deciloxi)fenil)etnil)-[2,1,3]-benzotiadiazol e (b) 4,7-Bis(2-(4-(4-decylpiperazinil)fenil)etnil)-[2,1,3]-benzotiadiazol.

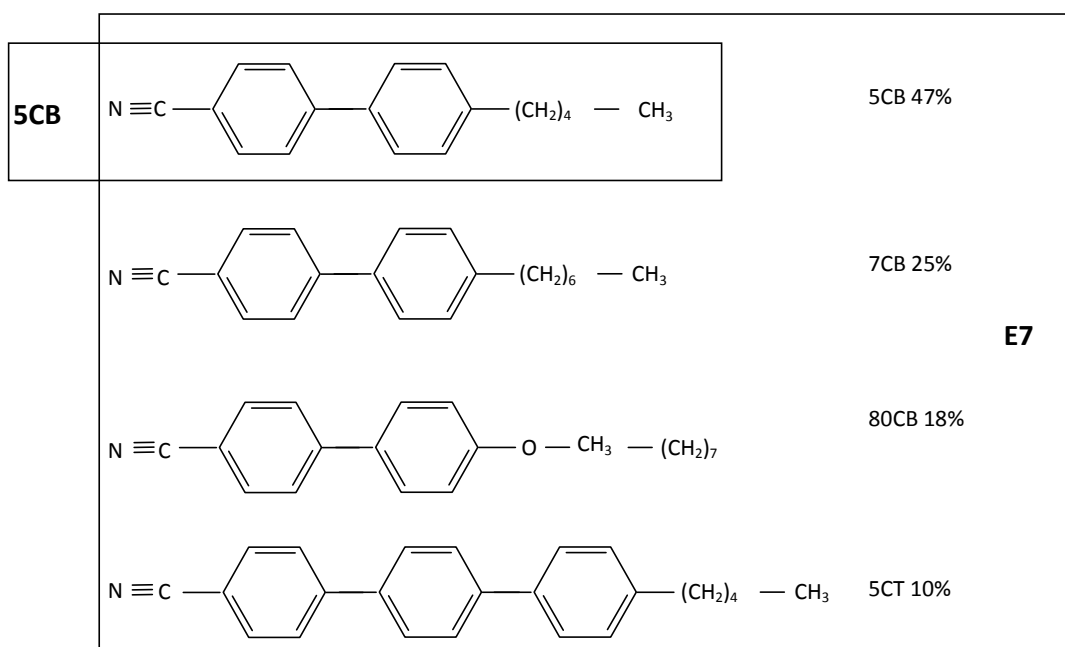


Figura 3.1.2 Estrutura dos cristais líquidos comerciais 5CB, mostrada em destaque no retângulo menor e o E7 que é uma mistura de vários outros cristais, inclusive o 5CB, sendo que a porcentagem de cada um é mostrada na figura.

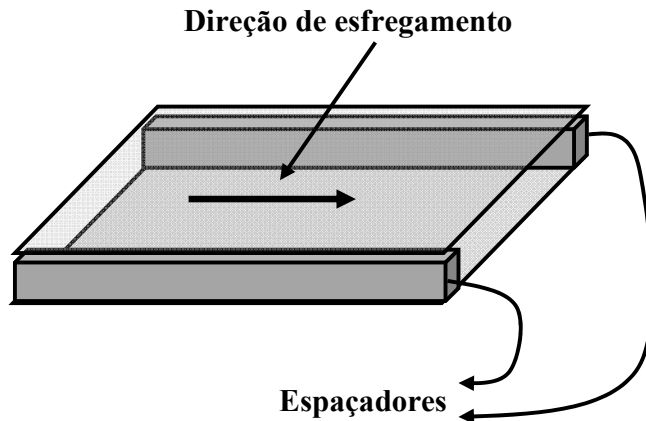


Figura 3.1.3 Esquema de montagem da cela do cristal líquido.

3.1.2 O MEH-PPV

O MEH-PPV, poly[2-metóxi-5-(2-etilhexilóxi)-1,4-fenilenovinileno], cuja estrutura é mostrada na figura 2.6.2, foi adquirido comercialmente da Sigma-Aldrich®. Foram preparadas soluções de MEH-PPV utilizando tetrahydrofurano (THF), C_4H_8O , e nitrobenzeno, $C_6H_5NO_2$, como solventes. Inicialmente preparou-se duas soluções uma com 2mg de MEH-PPV em 2mL de THF e outra com 2mg de MEH-PPV em 2mL de nitrobenzeno. Depois preparamos soluções misturando os solventes THF e nitrobenzeno, mas mantendo sempre a mesma concentração de MEH-PPV. As porcentagens de nitrobenzeno e THF são apresentadas na tabela 3.1.1.

Também foram preparadas soluções de MEH-PPV com THF como solvente nas seguintes concentrações: 0,4g/L; 0,016g/L; 0,2g/L; 0,02g/L; 0,002g/L; 0,0002g/L e 0,00002g/L. Das quais foram realizadas medidas de absorção, absorção polarizada, fotoluminescência, fotoluminescência polarizada e elipsometria de emissão, sendo que para a realização destas medidas a solução foi colocada numa cubeta fluorimétrica de 1cm de caminho óptico.

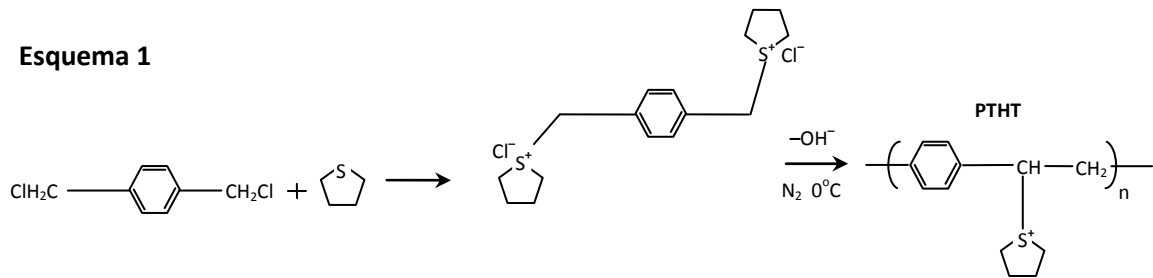
Tabela 3.1.1 Volumes e porcentagens dos solventes THF e nitrobenzeno presentes em cada solução.

THF	Nitrobenzeno
100%	0
97,5%	2,5%
95,2%	4,8%
93,0%	7,0%
90,9%	9,1%
88,9%	11,1%
80,0%	20,0%
66,7%	33,3%
61,5%	38,5%
57,1%	42,9%
50,0%	50,0%
33,3%	66,7%
28,6%	71,4%
20,0%	80,0%
0	100%

3.1.3 O PPV

O poli(p-fenilenovinileno) (PPV) foi sintetizado de acordo com a referência[72], que envolve a rota do precursor, o poli(cloreto de xilideno tethahidrotiofeno) (PTHT), como mostrado no esquema 1 da figura 3.1.4, sendo esta rota bem conhecida na literatura [75-76]. Partindo do p-xileno-bis(tetrahidrotiofeno) diluído em metanol a 0°C, a polimerização do precursor realiza-se com a adição da base NaOH (hidróxido de sódio) e a reação é finalizada com a adição do ácido clorídrico (HCl). Em seguida, é realizada a diálise do polímero precursor para a eliminação dos resíduos químicos. O produto final desta síntese será uma solução aquosa do polímero precursor PTHT, esquema 1 da figura 3.1.4. De uma maneira mais real, o polímero precursor PTHT, indicado no esquema 2 da figura 3.1.4 [75-80], pode ser considerado um copolímero estatístico com pequenas quantidades de segmentos conjugados, chamados estiblenos (x), defeitos

estruturais com a formação de grupos hidroxila (y e z), além do próprio PTHT (w), onde $w \gg x, y, \text{ ou } z$.



Esquema 2

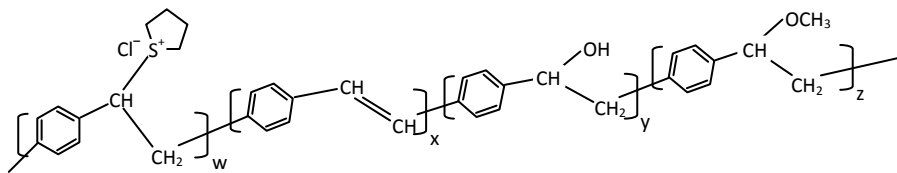


Figura 3.1.4 Esquema 1: Rota de síntese química do polímero precursor do PPV, o PTHT. Esquema 2: estrutura química final esperada após o processo de polimerização do PTHT [72].

O PPV é obtido através de uma conversão térmica, na qual o filme de PTHT é submetido a uma etapa de eliminação do grupo lateral tetrahidrotiofeno, como mostra a figura 3.1.5. Mas as temperaturas de eliminação térmica são superiores a 200°C , quando este grupo é estabilizado com o contra-íon Cl^- , (figura 3.1.5– reação (i)). Uma rota alternativa para obter-se PPV a mais baixa temperatura é a troca em solução do contra-íon Cl^- do polímero precursor PTHT pelo sal de sódio do ácido dodecilbenzenosulfônico (DBS) [72], reação (ii) da figura 3.1.5; a temperatura de conversão do PPV é reduzida consideravelmente para 110°C , como mostra a reação (iii) na figura 3.1.5. A vantagem deste procedimento é a produção de filmes poliméricos com menos defeitos estruturais.

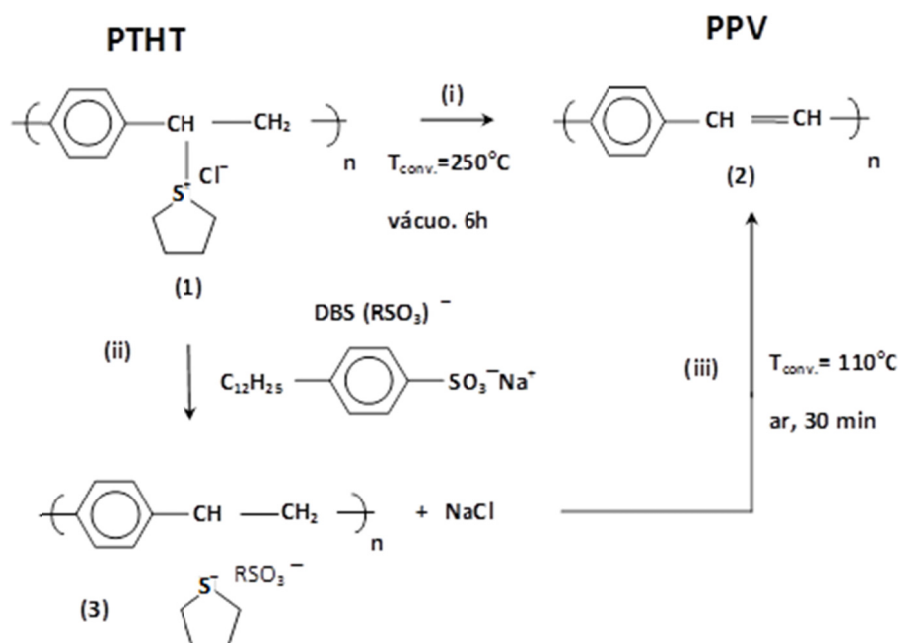


Figura 3.1.5 Esquema do processo de convers\u00e3o do PPV \u00e0 baixa temperatura: (i) esquema da rota convencional de tratamento t\u00e9rmico para obter PPV; (ii) adi\u00e7\u00e3o do DBS ao PTHT; (iii) processo de elimina\u00e7\u00e3o do grupo de sa\u00edda tetrahidrotiofeno complexado com o contra-\u00edon DBS a baixas temperaturas (110\u00b0C) em tempos r\u00e1pidos (30min)[72, 75-80].

Foi preparado um filme *casting*, onde uma solu\u00e7\u00e3o aquosa do pol\u00edmero precursor PTHT de 0,011 molar foi gotejada sobre um substrato limpo e hidrof\u00edlizado. Tamb\u00e9m foram preparados outros filmes *casting*, com uma solu\u00e7\u00e3o aquosa de PTHT com DBS e com LiCl (cloreto de l\u00edtio), variando a concentra\u00e7\u00e3o do sal. As propor\u00e7\u00f5es do sal presente nos filmes s\u00e3o apresentadas na tabela 3.1.2. A utiliza\u00e7\u00e3o destes sais permite a troca i\u00f4nica do contra-\u00edon Cl do precursor do PPV (PTHT) pelos contra-\u00edons DBS e Li, as raz\u00f5es para este procedimentos s\u00e3o, entre outras, a convers\u00e3o t\u00e9rmica do PPV \u00e0 temperatura mais baixa [72] e o efeito de desagrega\u00e7\u00e3o. Al\u00e9m disso, nos permitir\u00e1 estudar o efeito do tamanho do contra-\u00edon como espa\u00e7adores das cadeias polim\u00e9ricas adjacentes e suas consequ\u00eancias nos processos de transfer\u00eancia de energia, por exemplo. Finalmente, os filmes de PPV foram obtidos a partir dos filmes *casting* de PTHT, PTHT+DBS e PTHT+Li atrav\u00e9s do processo de convers\u00e3o t\u00e9rmica na figura 3.1.5 numa estufa a v\u00e1cuo a 100\u00b0C e a 200\u00b0C por 2 horas.

Tabela 3.1.2 Número de mols presentes de sal para 1 mol de PTHT

	Número de mols do sal										
DBS	0,1	0,2	1	2	3	4	5	10	15	20	
LiCl	0,1	0,2	1	2	3	4	5	6	7	8	10

3.1.4 Blendas de Metacrilatos/LaPPS 16 no estado sólido

O poli(9,9'-n-dihexil-2,7-fluorendiilvinileno-alt-1,4-fenilenovinileno) (PDHFPPV), ou LaPPS 16, foi sintetizado pela reação de Wittig entre o tereftaldicarboxaldeído e o 2,7-bis[(p-trifenilfosfônio)metil]-9,9'-di-n-hexilfluoreno como descrito na referência [81]. Os polímeros atáticos: o poli(metil metacrilato) ou PMMA (peso molecular médio 75000g/mol), o poli(etil metacrilato) ou PEMA (peso molecular médio 350000) o poli(isopropil metacrilato) ou PiPMA (peso molecular médio 100000), foram adquiridos comercialmente da *Scientific Polymer Products, Inc.* (Kit de polímeros metacrilatos CAT# 2053) e foram usados como recebidos. A figura 3.1.6 mostra a estrutura química destes polímeros.

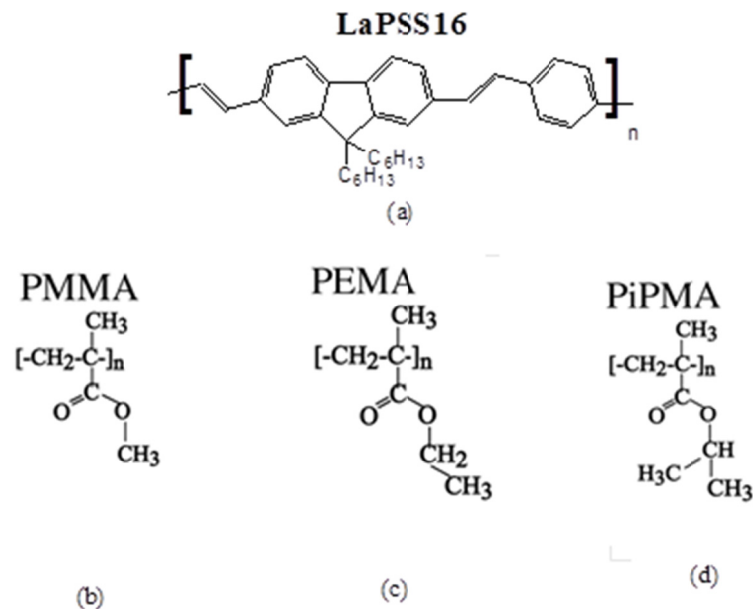


Figura 3.1.6 Estrutura química do a) LaPSS16, b) PMMA, c) PEMA, d) PiPMA.

Foram preparadas várias soluções com as seguintes concentrações:

1. 3mg de LaPPS 16 em 10mL de tolueno;
2. 150mg de PMMA em 10 ml de tolueno;
3. 150mg de PMMA em 10 ml de THF;
4. 175mg de PEMA em 10 ml de tolueno;
5. 175mg de PEMA em 10 ml de THF;
6. 150mg de PiPMA em 10 ml de tolueno;
7. 150mg de PiPMA em 10 ml de THF.

As blendas de metacrilatos/LaPPS16 no estado sólido foram preparadas fazendo-se a mistura das soluções de Lapps16 e dos metacrilatos com as seguintes concentrações:

1. Para a solução de PMMA em THF ou em tolueno foram adicionados, a cada uma delas, 200 μ L da solução de LaPPS16/tolueno.
2. Para a solução de PEMA tanto em THF ou em tolueno foram adicionados, a cada uma delas, 50 μ L da solução de LAPPS16/tolueno.
3. Para a solução de PiPMA tanto em THF ou em tolueno foram adicionados, a cada uma destas, 150 μ L da solução de LAPPS16/tolueno.

Com estas concentrações a quantidade de metacrilato/LaPPs16 em mols foi mantida constante. Após a mistura, cada uma das soluções passou por um processo de sonificação à temperatura de 65°C durante 10min. Após a sonificação as soluções foram colocadas em placas de Petri dentro de uma estufa ao abrigo da luz e em condições de temperatura e pressão ambientes para a evaporação do solvente. Após a evaporação do solvente as blendas no estado sólido foram retiradas das placas de Petri e recortadas para a realização das medidas experimentais. Tais procedimentos foram realizados no laboratório de química do Grupo de Espectroscopia de Materiais (GEM-Infis/UFU) em cooperação com o professor Dr. José Roberto Tozoni.

3.2 Métodos

3.2.1 Fotoluminescência e fotoluminescência polarizada

As medidas de fotoluminescência foram realizadas no laboratório de caracterização óptica do Grupo de Espectroscopia de Materiais (GEM) do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia, onde foram utilizados: um laser de íons de Argônio Stellar-Pro ML/150 da Modu-Laser, espectrômetros USB2000 e USB4000 da Ocean Optics, duas lentes (L_1 e L_2) biconvexas e um filtro passa alta de $475nm$, para cortar a linha do laser, sendo o aparato experimental dessa medida mostrado na figura 3.2.1. A amostra é excitada pelo laser, desse modo a amostra foto-excitada emite luz que é captada pelo espectrofotômetro, onde a intensidade da luz em função do comprimento de onda é gravada em um microcomputador. As medidas de fotoluminescência permitem estudar diferentes mecanismos de recombinação radiativa e a estrutura eletrônica dos materiais estudados.

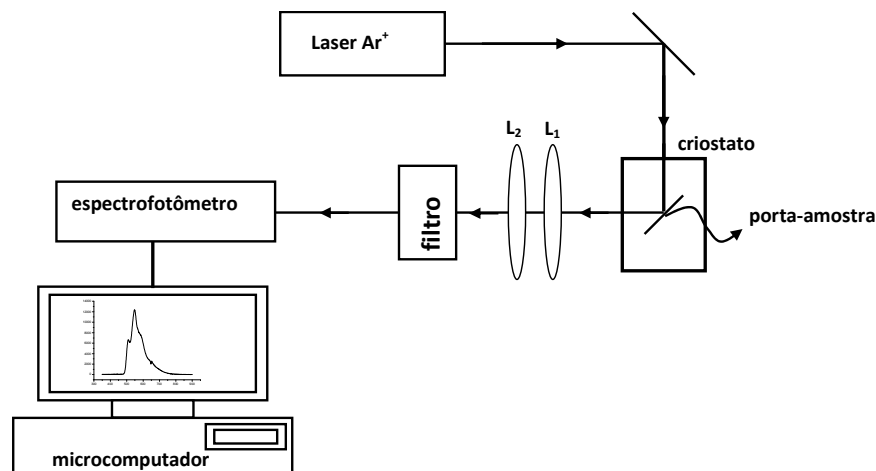


Figura 3.2.1 Esquema do aparato experimental utilizado nas medidas de fotoluminescência, onde L_1 e L_2 são lentes biconvexas usadas para colimar a luz emitida pela amostra

Analisando a fluorescência do ponto de vista energético, o que ocorre é que o elétron, ao ser excitado, passa para um nível de maior energia e depois ele pode cair para um outro nível, com menor energia, que não seja o inicial, emitindo fótons, como mostrado no esquema da figura 3.2.2.

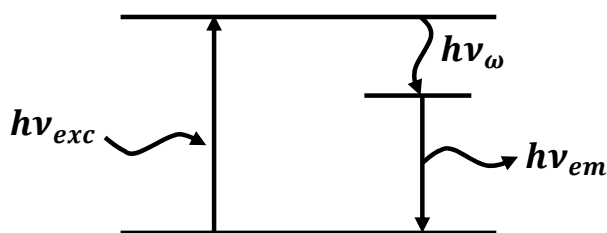


Figura 3.2.2 Processo de fluorescência em sistemas atômicos com a emissão de um fóton. Onde $h\nu_{exc}$ é a energia do fóton de excitação, $h\nu_{\omega}$ é a energia do fônon e $h\nu_{em}$ é a energia do fóton emitido.

Além destas medidas, também foram realizadas medidas de fotoluminescência polarizada, que fornecem importantes resultados sobre a radiação emitida pelos cromóforos. Estas medidas são semelhantes às de fotoluminescência, com uma única diferença, a inclusão de um polarizador P entre a amostra e o espectrofotômetro, esquema mostrado na figura 3.2.3, sendo a polarização da luz do laser verticalmente polarizada em relação ao referencial do laboratório. Nesta medida, com a amostra numa posição fixa, o polarizador é colocado com seu eixo na horizontal e na vertical, em relação ao referencial do laboratório, e então a luz emitida, após passar pelo polarizador, é coletada para cada posição deste. Por último a amostra é rodada de 90° e novamente a luz emitida após passar pelo polarizador é coletada, para cada posição deste. Este procedimento foi adotado por não ser possível rodar a polarização da luz de excitação.

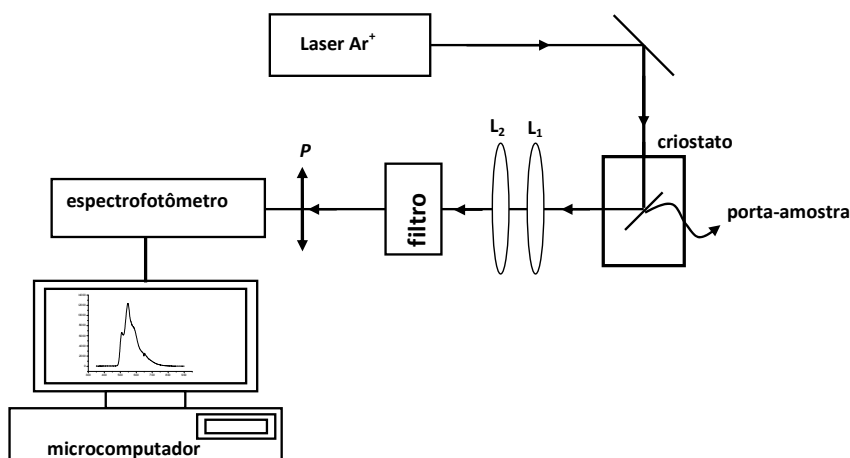


Figura 3.2.3 Montagem do aparato experimental utilizado nas medidas de fotoluminescência polarizada, onde L_1 e L_2 são lentes biconvexas e P é o polarizador.

3.2.2 Absorção e Absorção Polarizada

Para as medidas de absorção foi utilizado o aparato experimental mostrado na figura 3.2.4. Além desse aparato, essas medidas foram feitas também utilizando espectrofotômetros UV-VIS 800XI Femto do GEM, um UV-VIS-NIR modelo UV3600, da Shimadzu do Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores (LNMIS), ambos do Inifis-UFU, e um Shimadzu 2501 PC UV-Vis, do Laboratório de Fotoquímica e Química de Lignocelulósicos (LFQL) do Instituto de Química da UFU. Para o esquema da figura 3.2.4, foi utilizada lâmpada de deutério-tungstênio da Ocean Optics, modelo DTmini-2, cujo espectro varre desde o infravermelho próximo até o UV, um espectrofotômetro USB4000 da *Ocean Optics* e um espelho côncavo. O espectrofotômetro detecta a luz transmitida através da amostra, cuja intensidade é gravada através do sistema de aquisição de dados no microcomputador. Inicialmente, se faz uma varredura do espectro da lâmpada sem a amostra, para obter a curva de base, e, depois, repete-se o procedimento com a presença da amostra. Dessa maneira se obtém as intensidades com e sem a amostra, $I^o(\lambda)$ e $I(\lambda)$, respectivamente. Comparando estas duas intensidades se obtém o espectro de absorção, veja lei de Beer-Lambert (equação 2.1.14). Para as medidas de absorção polarizada foi introduzido um polarizador de calcita entre o espelho e a amostra no caso da figura 3.2.4. Quando se utilizou os espectrofotômetros, o polarizador de calcita foi colocado entre sua lâmpada e a amostra. Em ambos os casos é feito uma medida com o polarizador com seu eixo de transmissão na vertical, depois outra com seu eixo de transmissão na horizontal. Assim a luz da lâmpada chega polarizada (verticalmente ou horizontalmente em relação aos eixos do laboratório) na amostra.

Também para a absorção polarizada, em um único comprimento de onda, foi utilizado o aparato da figura 3.2.5, sendo usado um laser de íons de Argônio Stellar-Pro ML/150 da Modu-Laser, verticalmente polarizado e um *powermeter* Nova da Ophir. A amostra é colada entre o laser e o *powermeter*. Primeiro ela é alinhada de tal modo que ao girá-la a luz do laser passe sempre pelo mesmo ponto da amostra. É medida a intensidade que chega ao *powermeter*, com o seu eixo maior na vertical e depois a intensidade com seu eixo maior na horizontal. Dessa maneira com essas intensidades pode-se calcular o parâmetro de ordem molecular (equação 2.1.16).

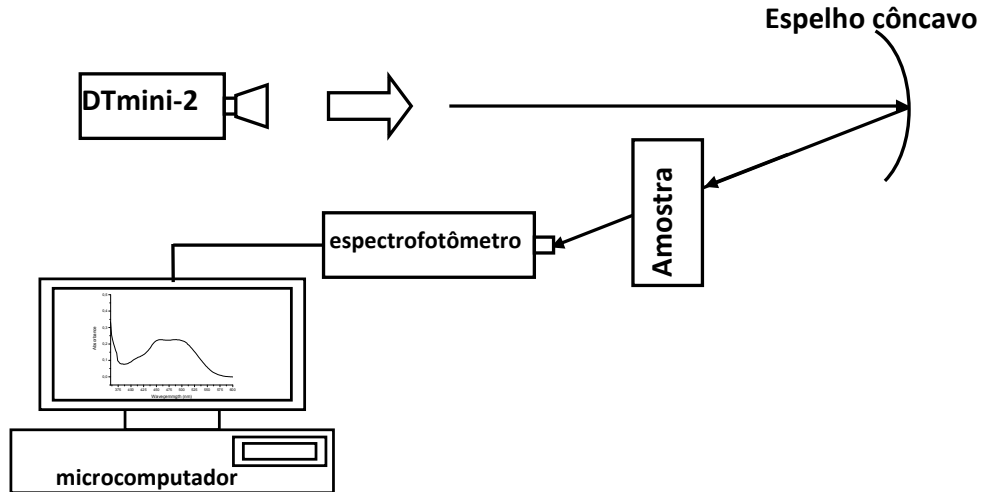


Figura 3.2.4 Esquema de um dos aparatos experimentais utilizados para as medidas de absorção.

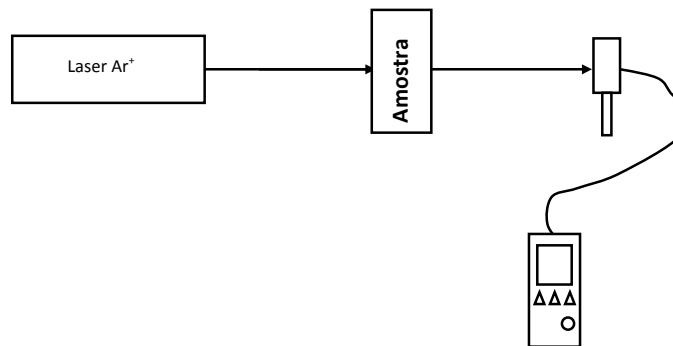


Figura 3.2.5 Esquema para medidas de absorção polarizada utilizando um laser de Ar^+ verticalmente polarizado e um *powermeter*.

3.2.3 A Elipsometria de Emissão

A figura 3.2.6 mostra o aparato experimental para o experimento de elipsometria de emissão, onde foram utilizados além do laser, espectrofotômetros, lentes, filtro e polarizador descritos na fotoluminescência. Especificamente, usou-se um laser de íons de Argônio Stabilite 2017, modelo 2017-068, da Spectra Physics Inc. do Laboratório de Novos Materiais e Isolantes e Semicondutores (LNMIS), também, do Instituto de Física da UFU, para excitações que exigiam maiores potências, uma placa quarto de onda acromática (C) que é girada de 0° a 360° . A

intensidade é obtida pelo espectrofotômetro para cada passo angular do goniômetro e gravada através do sistema de aquisição de dados acoplado ao espectrofotômetro.

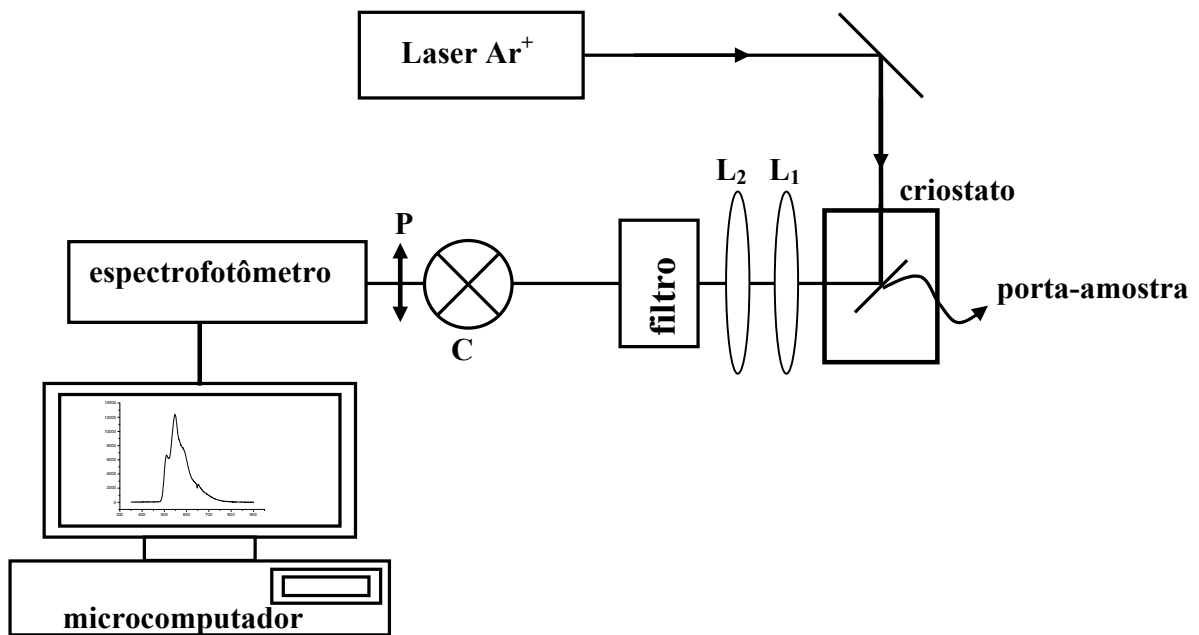


Figura 3.2.6 Aparato experimental para o experimento de elipsometria

3.2.4 Excitação com luz circularmente polarizada

Além de excitarmos a amostra com luz linearmente polarizada (luz do laser), também excitamos com luz circularmente polarizada, que é obtido colocando um quarto de onda com seu eixo rápido a $\pm 45^\circ$ em relação à polarização do feixe do laser (veja figura 3.2.7), já que uma placa quarto de onda tem a propriedade de transformar luz linearmente polarizada em luz circularmente polarizada quando seus eixos estão $\pm 45^\circ$ [23,37].

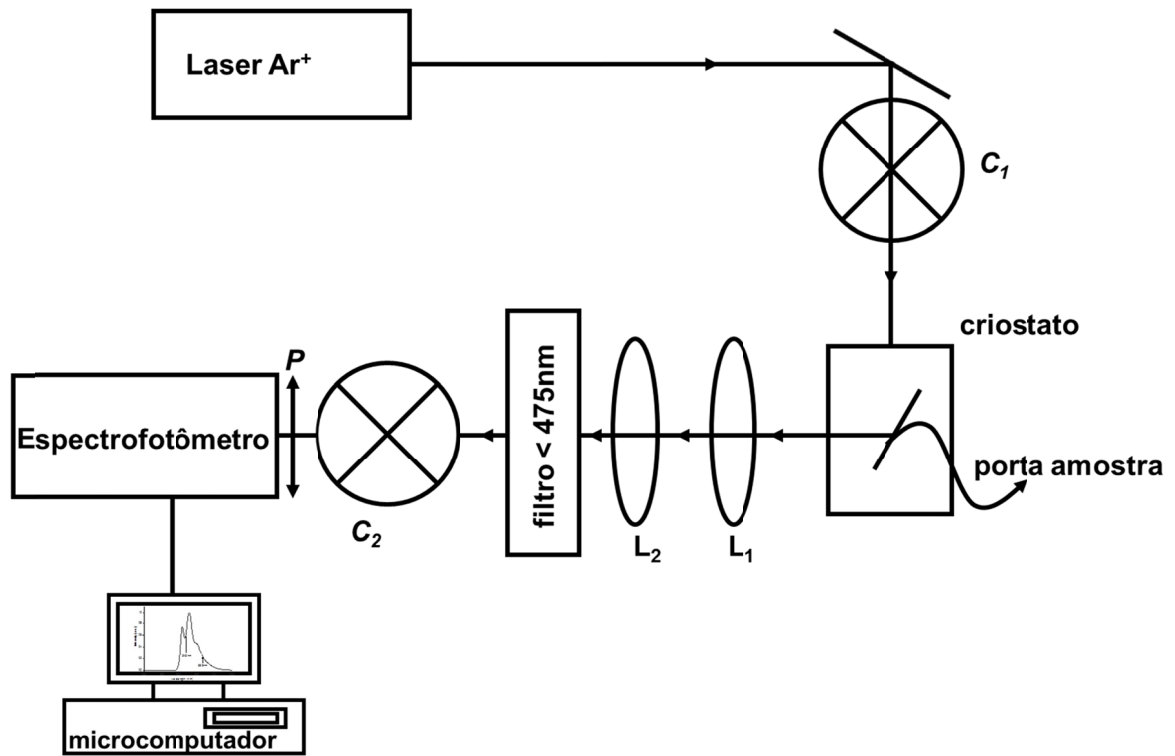


Figura 3.2.7 Aparato experimental para o experimento de elipsometria, com excitação de luz circularmente polarizada, montagem semelhante à da elipsometria, mas agora é colocada uma placa quarto de onda C_1 com seus eixos a $\pm 45^\circ$ em relação à polarização do feixe do laser, antes deste atingir a amostra.

4 Resultados e Discussões

4.1 Cristal Líquido

Nesta seção, descreveremos os efeitos do alinhamento molecular sobre as propriedades de absorção e emissão do benzotiadiazol dissolvido nos cristais líquidos E7 e 5CB. O corante benzotiadiazol foi utilizado como sonda luminescente para estudar as propriedades estruturais dos cristais líquidos, já que estes não absorvem nem emitem na região espectral do visível. Veremos os efeitos no alinhamento molecular do CL em função das concentrações de benzotiadiazol. Veremos também, que apesar de um aumento na desordem molecular para concentrações acima de 0,20%, a emissão continua com alto grau de polarização linear, $r \cong 90\%$. Por último, mostraremos a viabilidade da técnica de elipsometria de emissão para estudar transições de fases em sistemas luminescentes.

4.1.1 Absorção e Absorção Polarizada

O gráfico da figura 4.1.1 mostra a absorção do benzotiadiazol 5A dissolvido no cristal líquido E7 (estruturas mostradas nas figuras 3.1.1-b e 3.1.2), para as várias concentrações estudadas. Comparando os espectros de fotoluminescência (figura 4.1.10) com os de absorção, verificamos um deslocamento Stokes da ordem de $155nm$. Quando comparado com o deslocamento Stokes para este composto em solução, temos um deslocamento para o vermelho de apenas $18nm$ [73], como podemos verificar da figura 4.1.2. Este efeito pode ser associado à interação entre o cristal líquido e o benzotiadiazol e ele é entendido como uma perturbação dos níveis dos estados fundamental e excitado pela polaridade do solvente [82]. A forma da linha da absorção não varia de maneira significativa com a variação da concentração molar do benzotiadiazol, indicando que a interação entre o corante e o cristal líquido não afeta a estrutura eletrônica do benzotiadiazol. Fato este, também confirmado pela absorção desse corante quando dissolvido no cristal líquido 5CB (estrutura mostrada na figura 3.1.2), como mostrado no gráfico da figura 4.1.3, sendo que a banda de absorção se encontra no intervalo de 400 a $600nm$, associada às transições $\pi-\pi^*$ dos cromóforos.

A figura 4.1.4 mostra o valor da absorção em 488nm para o benzotiadiazol 5A dissolvido no CL E7 para diferentes concentrações deste corante. Verificamos que há uma linearidade na intensidade da absorção em 488 entre as concentrações molares de 0,025% a 0,20%, como era de se esperar pela lei de Beer-Lambert. Para a concentração de 0,0125% o valor da absorção é muito baixo e, deste modo, as incertezas devido às flutuações se tornam muito grandes, o que justifica o desvio da lei de Beer-Lambert [83-84]. Já para a concentração de 0,25% estamos no limite superior da solubilidade deste sistema hóspede-hospedeiro e, como já foi dito anteriormente (veja seção 2.1.4), para altas concentrações a relação entre a absorbância e a concentração pode deixar de ser linear [17,84].

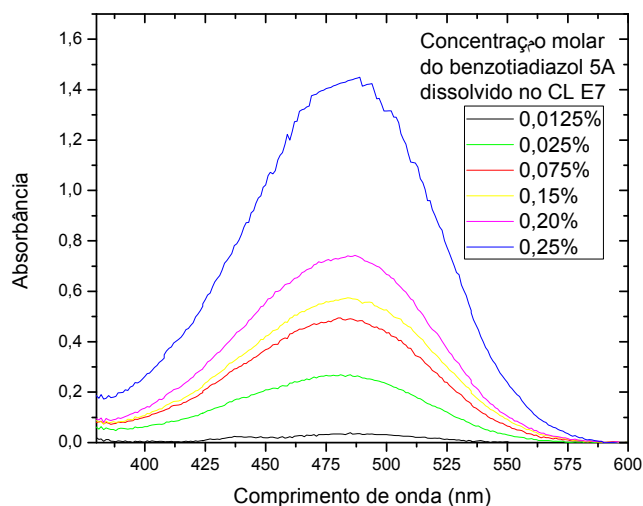


Figura 4.1.1 Absorção não polarizada do benzotiadiazol 5A dissolvido no cristal líquido E7 em diferentes concentrações molares

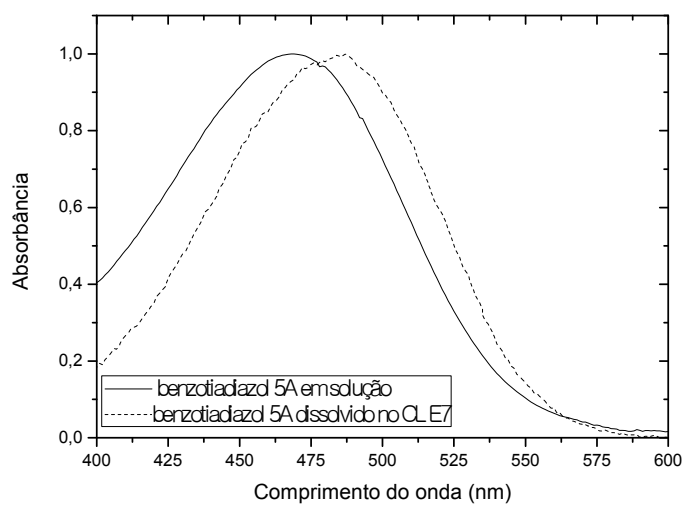


Figura 4.1.2 Absorção normalizada do benzotiadiazol 5A em solução [73] e dissolvido no CL E7.

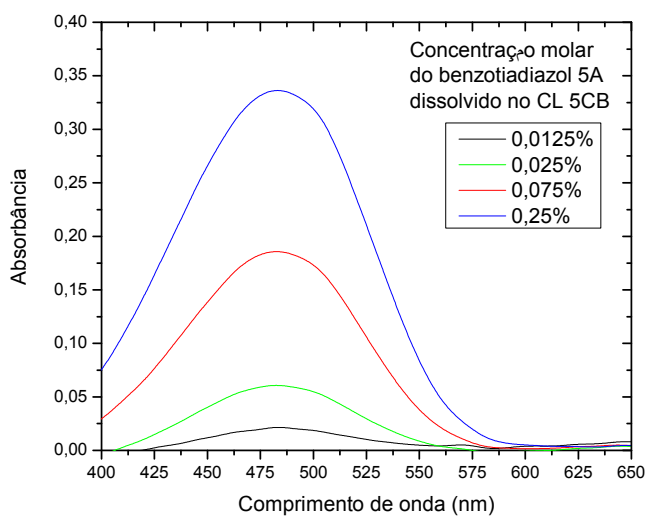


Figura 4.1.3 Absorção não polarizada do benzotiadiazol 5A dissolvido no cristal líquido 5CB em diferentes concentrações molares

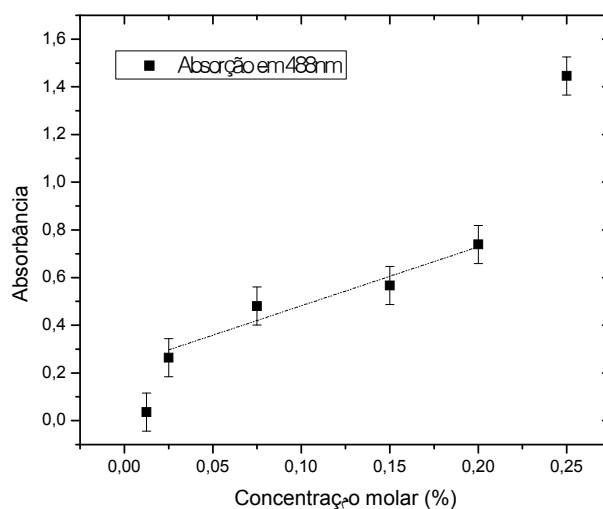


Figura 4.1.4 Valor da absorção em 488nm em diferentes concentrações de benzotiadiazol dissolvido no cristal líquido E7.

O gráfico da figura 4.1.4, pico da absorção em função da concentração, foi feito apenas para o benzotiadiazol 5A dissolvido no CL E7. Devido ao fato de não termos as concentrações intermediárias (0,15% e 0,20%) para as outras amostras, tendo apenas 4 concentrações, sendo que duas concentrações 0,0125% e 0,25% muito baixa e muito alta, respectivamente, onde a lei de Beer-Lambert apresenta desvios. Deste modo, temos apenas duas concentrações (0,025% e 0,075%) onde a lei de Beer-Lambert não apresenta desvios, não tendo sentido então construir este gráfico.

A figura 4.1.5 mostra os espectros do benzotiadiazol 1A em solução e dissolvido no CL E7, verificamos que para o corante dissolvido no cristal líquido há um deslocamento no espectro em torno de 6nm, mostrando uma interação entre o corante e o cristal líquido, como foi discutido para o caso do benzotiadiazol 5A. Entretanto, verificamos que, para o benzotiadiazol 1A, o deslocamento quando dissolvido no CL E7 é menor do que para o caso do 5A dissolvido no E7, que foi em torno de 18nm. Isto se deve ao fato de que o corante 5A é maior que o benzotiadiazol 1A e, desse modo, a interação entre o benzotiadiazol 5A e o cristal líquido deve ser maior do que a interação entre o 1A e o CL, fato este que será corroborado posteriormente com as medidas de fotoluminescência e elipsometria de emissão. A figura 4.1.6 mostra os espectros de absorção para o benzotiadiazol 1A dissolvido em diferentes concentrações molares no CL E7. Assim, como para os casos anteriores, a forma de linha dos espectros não altera significativamente com a

variação da concentração molar do corante, picos em torno de 448nm , apresentando um *blue shift* em relação ao benzotiadiazol 5A. O deslocamento Stokes da ordem de 40nm para o vermelho do benzotiadiazol 5A pode ocorrer devido a efeitos eletrônicos, diminuindo o *gap* óptico HOMO-LUMO devido à presença de substituintes que são fortes doadores de elétrons presentes no composto 5A, tal como o $-\text{NR}_2$ [73].

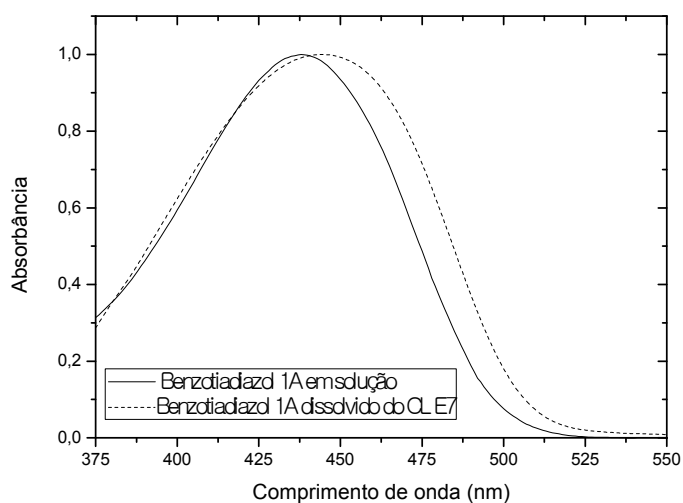


Figura 4.1.5 Absorção normalizada do benzotiadiazol 1A em solução [73] e dissolvido no CL E7.

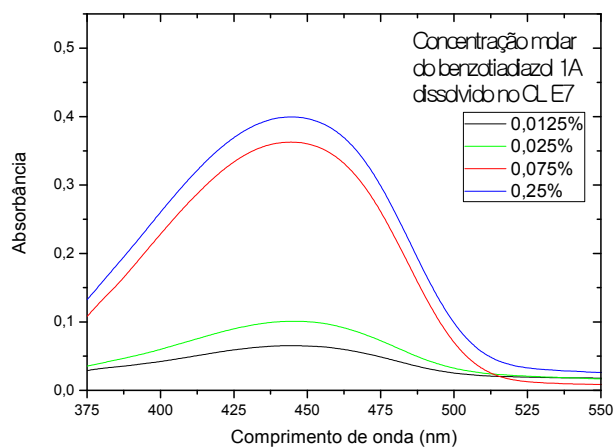


Figura 4.1.6 Absorção não polarizada do benzotiadiazol 1A dissolvido no cristal líquido E7 em diferentes concentrações molares.

Também foram realizadas medidas de absorção ao benzotiadiazol 1A dissolvido no CL 5CB, resultados apresentados na figura 4.1.7, que, como esperado, são os mesmos que os do composto dissolvido no CL E7.

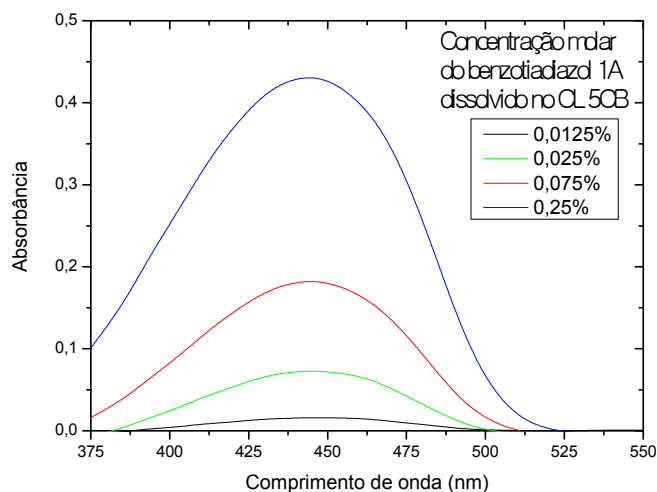


Figura 4.1.7 Absorção não polarizada do benzotiadiazol 1A dissolvido no cristal líquido 5CB em diferentes concentrações molares.

Foram realizadas medidas de absorção polarizada, a fim de verificar o ordenamento molecular do corante. Para estas medidas foi utilizado o aparato experimental da figura 3.2.4 e através das equações (2.1.15) e (2.1.16), foram calculados a razão dicróica δ e o parâmetro de ordem molecular β , cujos valores são mostrados no gráfico da figura 4.1.8. Sendo que para calcular este parâmetro foi utilizado o aparato experimental da figura 3.2.5 utilizando o laser no comprimento de 488nm. Optou-se pela utilização de apenas um comprimento de onda, 488nm, para evitar o problema da grade de difração do espectrofotômetro, que detecta diferentemente luz na direção horizontal e na direção vertical. A figura 4.1.9 mostra a absorção polarizada para o benzotiadiazol 5A dissolvido no CLE7 na concentração molar de 0,025%. Para este espectro, assim como para a fotoluminescência, observa-se o aparecimento de um ombro para a absorção perpendicular, indicando nesta direção modos vibracionais mais definidos. Isto reforça a hipótese de que as moléculas do corante na direção paralela interagem mais com o cristal líquido, contribuindo para o seu alinhamento.

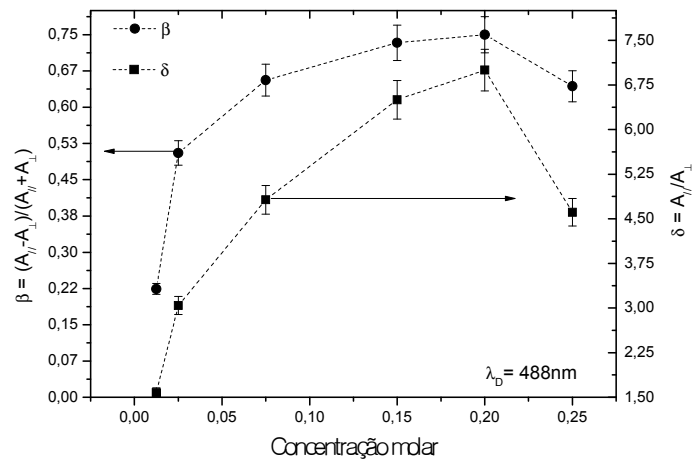


Figura 4.1.8 Razão dicrótica δ e parâmetro de ordem molecular β calculado em $\lambda_D = 488nm$ para amostras com diferentes concentrações molares de benzotiadiazol 5A dissolvido no cristal líquido E7 em diferentes concentrações.

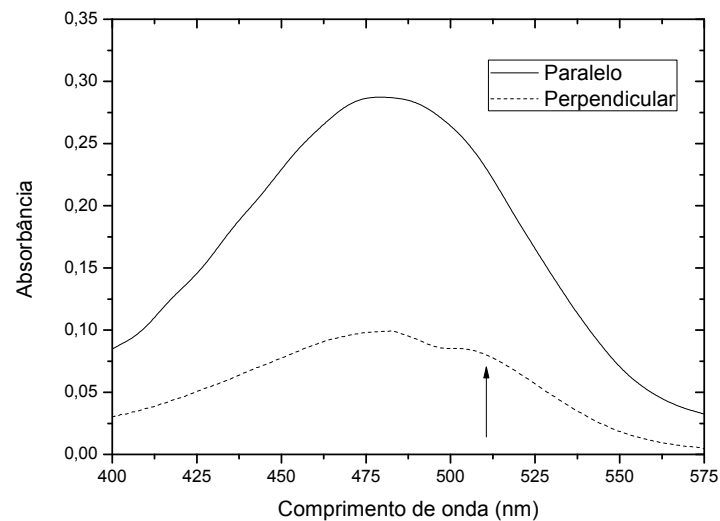


Figura 4.1.9 Espectro de absorção polarizada para o benzotiadiazol 5A com concentração de 0,025% dissolvido no cristal líquido E7.

4.1.2 Fotoluminescência e Fotoluminescência Polarizada

Para a realização das medidas de fotoluminescência foi utilizado o aparato experimental da figura 3.2.1. A figura 4.1.10 mostra o espectro da fotoluminescência (figura 4.1.10-a) e fotoluminescência normalizada (figura 4.1.10-b) para diferentes concentrações molares do benzotiadiazol 5A dissolvido no cristal líquido E7. Os espectros estão localizados na região do vermelho, com pico em torno de $633nm$. Os espectros da fotoluminescência normalizada mostram

que a forma de linha da luminescência não muda de maneira significativa em função da concentração do corante, tal como foi observado para a absorção, reforçando o indicativo de que apesar da interação entre as moléculas de benzotiadiazol e o cristal líquido, esta interação não afeta significativamente a estrutura das moléculas de corante para uma concentração molar abaixo de 0,25%. Este é confirmado também pelo espectro de fotoluminescência do benzotiadiazol 5A dissolvido no cristal líquido 5CB, como mostra a figura 4.1.11.

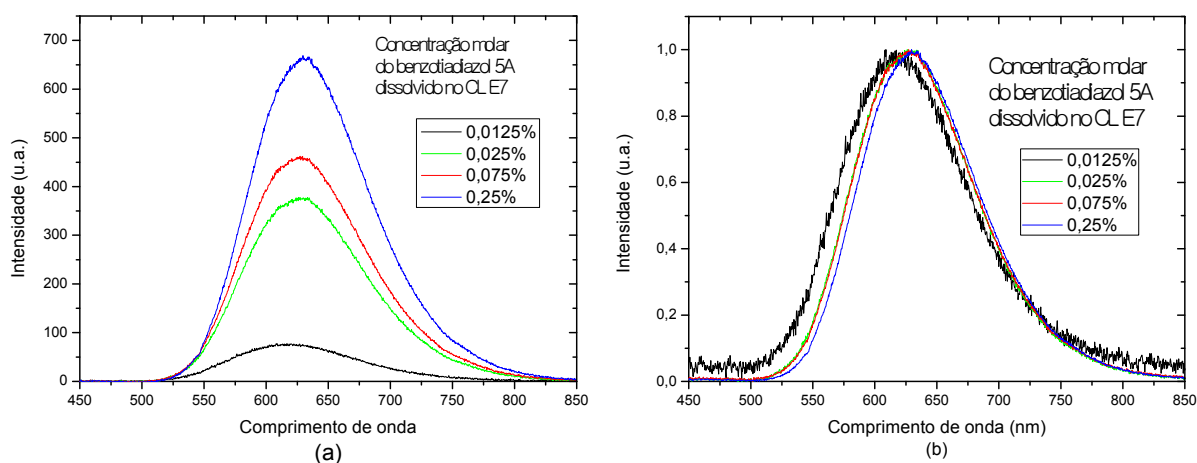


Figura 4.1.10 Espectros de (a) fotoluminescência e (b) fotoluminescência normalizada do benzotiadiazol5A dissolvido no cristal líquido E7 em diferentes concentrações molares, sendo a excitação em 457nm.

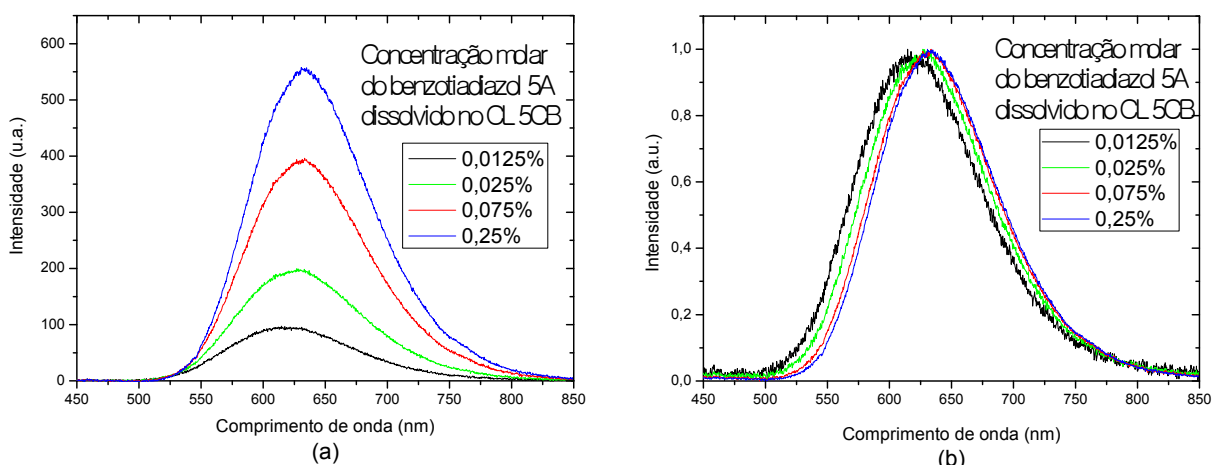


Figura 4.1.11 Espectro de (a) fotoluminescência e (b) fotoluminescência normalizada do benzotiadiazol5A dissolvido no cristal líquido 5CB em diferentes concentrações molares, sendo a excitação em 457nm.

A figura 4.1.12 mostra os espectros de fotoluminescência para diferentes concentrações molares do benzotiadiazol 1A dissolvido no cristal líquido E7, além da forma de linha de emissão não se alterar com diferentes concentrações molares, como no caso do benzotiadiazol 5A, este apresenta um pico em torno de 546nm . Assim como foi visto para a absorção do composto 1A, apresenta um *blue shift*, em relação ao composto 5A, devido ao mesmo motivo explicado na absorção. Os espectros de fotoluminescência de diferentes concentrações do benzotiadiazol 1A dissolvidos no CL 5CB (figura 4.1.13) apresentam o mesmo resultado da fotoluminescência do composto dissolvido no CL E7, reforçando a hipótese de que as interações entre as moléculas do benzotiadiazol e o cristal líquido não afetam a estrutura do corante.

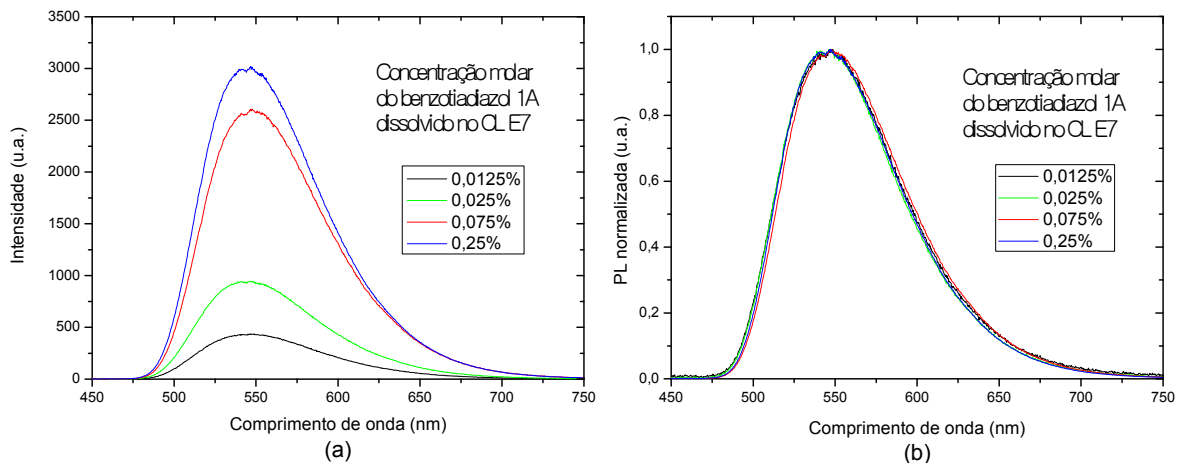


Figura 4.1.12 Espectro de (a) fotoluminescência e (b) fotoluminescência normalizada do benzotiadiazol 1A dissolvido no cristal líquido E7 em diferentes concentrações molares, sendo a excitação em 457nm .

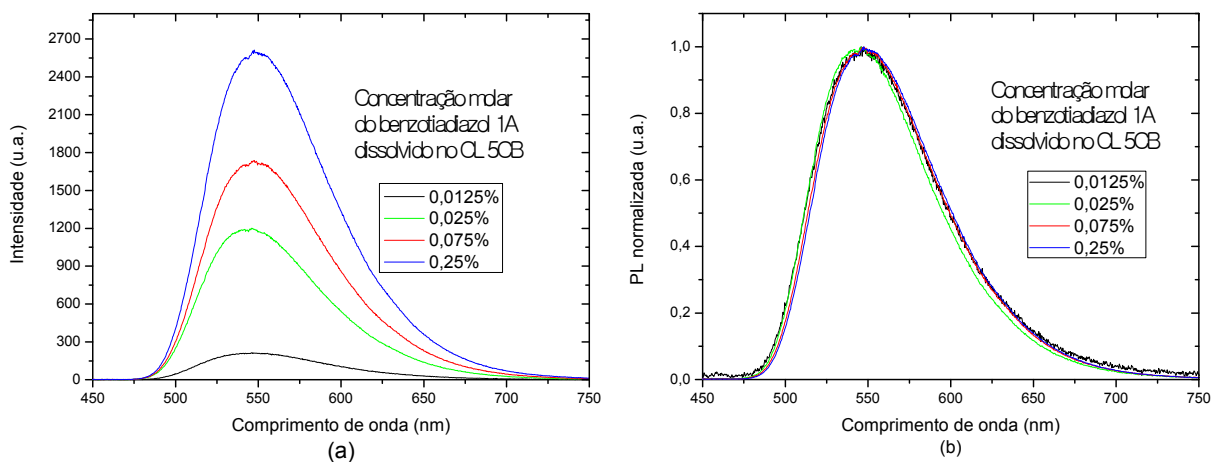


Figura 4.1.13 Espectro de (a) fotoluminescência e (b) fotoluminescência normalizada do benzotiadiazol 1A dissolvido no cristal líquido 5CB em diferentes concentrações molares, sendo a excitação em 457nm .

Agora vamos ver a possibilidade de ocorrência de formação de agregados quando o benzotiadiazol é dissolvido no CL. Para tanto vamos calcular a distância média entre as moléculas deste corante. Considerando cada molécula de cristal líquido com diâmetro médio de 5Å e um comprimento de 20Å, podemos estimar um volume ocupado por cada molécula de CL, que será aproximadamente $0,39nm^3$, supondo o cristal líquido como um cilindro. A maior concentração de corante é de 0,25% molar, ou seja, para cada molécula de corante tem-se 400 moléculas de cristais líquidos e, assim, o volume ocupado por essas 400 moléculas é em torno de $157nm^3$, levando a uma distância média entre os corantes adjacentes de $5,4nm$. Logo, as moléculas de corantes se encontram relativamente afastadas uma das outras de modo a não ocorrer a formação de agregados. A concentração de 0,25% se encontra no limite de solubilidade do corante em CL. Para as outras concentrações a distância média entre os corantes é maior, de tal modo que não há formação de agregados para nenhuma das concentrações, considerando que o sistema corante-CL é miscível. Para verificar este fato, calculamos o centro de massa espectral, para a fotoluminescência, que é dado por:

$$\lambda_{CM} = \frac{\int_{\lambda_i}^{\lambda_f} I(\lambda)\lambda d\lambda}{\int_{\lambda_i}^{\lambda_f} I(\lambda)d\lambda} \quad (4.1.1)$$

este cálculo foi utilizado devido os espectros de fotoluminescência não serem definidos, como podemos verificar das figuras 4.1.10 à 4.1.13, ficando difícil determinar onde se encontra, por exemplo, o pico da transição de zero fônon.

A tabela 4.1.1, construída a partir dos gráficos das figuras 4.1.10 à 4.1.13 e utilizando a equação (4.1.1), mostra os valores dos centros de massa espectral da fotoluminescência para o benzotiadiazol 1A e 5A dissolvidos nos CL's E7 e 5CB em diferentes concentrações. Verifica-se que para o benzotiadiazol 5A ocorre um deslocamento para o vermelho com o aumento da concentração. Dois fatores podem explicar esse deslocamento a formação de agregados ou aumento do comprimento da conjugação efetiva do corante. Em relação à formação de agregados podemos descartar esta hipótese pelo fato das moléculas de corantes estarem relativamente afastadas uma das outras e, como veremos adiante, tanto o fator de anisotropia como o grau de polarização da emissão são praticamente independente e constante em função da concentração. Então esse deslocamento deve ser atribuído ao aumento do comprimento de conjugação efetivo

da molécula emissora de luz, que pode ser devido ao fato desta molécula ser maior em relação ao benzotiadiazol 1A e possuir um maior alinhamento, como veremos adiante, pois apresentam um fator de anisotropia e um grau de polarização da emissão maior do que a molécula 1A.

Para o benzotiadiazol 1A, o centro de massa espectral se encontra em torno de $565nm$ (como podemos ver da tabela 4.1.1), mostrando então que não há deslocamento para o vermelho, reforçando a hipótese de que não há a formação de agregados. Fato este que pode ser corroborado pelos espectros de fotoluminescência polarizada na direção perpendicular (figuras 4.1.15 e A.1.4 à A.1.6), onde mostram que o zero fônons para todas as concentrações não sofre um deslocamento para o vermelho, se encontrando em torno de $515nm$.

Tabela 4.1.1 Centro de massa espectral da fotoluminescência para os benzotiadiazol 5A e 1A dissolvido nos CL's E7 e 5CB em diferentes proporções.

Cristal Líquido	Amostra	Concentração	$\lambda_{CM}(nm)$
E7	5A	0,0125%	632 ± 1
		0,025%	639 ± 1
		0,075%	642 ± 1
		0,25%	644 ± 1
	1A	0,0125%	565 ± 1
		0,025%	564 ± 1
		0,075%	567 ± 1
		0,25%	564 ± 1
5CB	5A	0,0125%	632 ± 1
		0,025%	638 ± 1
		0,075%	644 ± 1
		0,25%	646 ± 1
	1A	0,0125%	567 ± 1
		0,025%	564 ± 1
		0,075%	567 ± 1
		0,25%	565 ± 1

De um modo conciso, podemos afirmar que, a partir da tabela 4.1.1, enquanto para o benzotiadiazol 1A o centro de massa espectral da fotoluminescência permanece praticamente o mesmo para qualquer concentração. Para o benzotiadiazol 5A o centro de massa espectral da fotoluminescência sofre um deslocamento para o vermelho. Isto se deve, como já foi dito anteriormente, ao fato da molécula do 5A ser maior que a 1A e, desse modo, a interação entre o

benzotiadiazol 5A e o cristal líquido é maior do que a interação entre o corante 1A CL, corroborando com que foi visto na absorção e reforçado posteriormente com as medidas de elipsometria de emissão.

Medidas de fotoluminescência polarizada foram realizadas também utilizando o aparato experimental da figura 3.2.3 e equipamentos e procedimentos descritos na seção 3.2.1. Estas medidas foram realizadas a fim de quantificar a influência do ordenamento molecular na quantidade de luz polarizada emitida e, posteriormente, serem utilizados como teste da equação (2.4.21). A figura 4.1.14 mostra a fotoluminescência polarizada do composto benzotiadiazol 5A dissolvido no cristal líquido E7 na concentração molar de 0,025%. A amostra foi excitada com luz polarizada linearmente paralela ($P_{//}$) e perpendicular (P_{\perp}) à direção do director do CL e a luz emitida foi coletada com o polarizador paralelo ($E_{//}$) e perpendicular (E_{\perp}) a esta direção. A luz coletada perpendicularmente apresenta modos vibracionais mais definidos, independentemente da polarização do feixe de excitação, como se pode ver com o aparecimento de ombro para essas linhas na figura 4.1.14. Baseado neste resultado, podemos supor que as moléculas do corante na direção paralela são mais suscetíveis às interações com as moléculas de cristal líquido que, por um lado contribui com o aumento do alinhamento destes, por outro promove um alargamento das bandas. Também verificamos que o fator de anisotropia não varia significativamente no intervalo de 550 a 700nm. Para valores fora deste intervalo o sinal da PL diminui drasticamente e o cálculo do fator de anisotropia (equação 2.1.1) não é preciso.

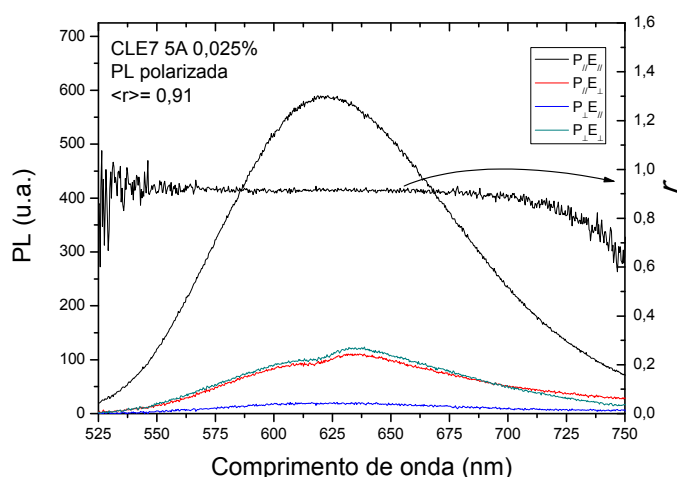


Figura 4.1.14 Fotoluminescência polarizada para a amostra com concentração molar de 0,025% do benzotiadiazol5A dissolvido no CL E7. A amostra foi excitada com luz polarizada linearmente paralela ($P_{//}$) e perpendicular (P_{\perp}) à direção de alinhamento e a luz emitida foi coletada com o polarizador paralelo ($E_{//}$) e perpendicular (E_{\perp}) à direção de alinhamento.

O fator de anisotropia, r , também foi calculado (equação 2.1.1) para outras concentrações molares do benzotiadiazol 5A dissolvido no CL E7, como mostra os gráficos do apêndice A.A.1. A tabela 4.1.2 mostra o valor médio, calculado no intervalo de 550 a 700nm, de r para diferentes concentrações molares do benzotiadiazol 5A dissolvido no CL E7, esses valores foram calculados a partir da equação (2.1.1) e dos gráficos das figuras 4.1.14 e A.1.1 à A.1.3. Os resultados mostram uma emissão linearmente polarizada independentemente da concentração do corante, com um valor de r da ordem de 0,92. Isto corrobora o fato de não ocorrer a formação de agregados, uma vez que estados bi ou tridimensionais diminuiriam a anisotropia do filme. Além disto, este resultado é entendido assumindo que a emissão é sempre finalizada na direção paralela, ou seja, de alinhamento, sem que os portadores excitados migrem significativamente da direção paralela para a perpendicular, independentemente da concentração de corante utilizado.

Tabela 4.1.2 Valor médio do fator de anisotropia, r , para diferentes concentrações molares do benzotiadiazol 5A dissolvido no CL E7.

Concentração	0,0125%	0,025%	0,075%	0,15%	0,20%	0,25%
$\langle r \rangle$	0.91±0.02	0.91±0.02	0.91±0.02	0.92±0.02	0.93±0.02	0.93±0.02

Também foram realizadas medidas de PL polarizada para o benzotiadiazol 1A dissolvido no CL E7. A figura 4.1.15 mostra o espectro de fotoluminescência polarizada para o benzotiadiazol 1A dissolvido no CL E7. Assim como para o composto 5A, o 1A também apresenta modos vibracionais mais definidos na luz coletada perpendicularmente, como se pode ver com o aparecimento do ombro na linha destas emissões, independentemente da polarização de excitação. Ainda, como ocorreu para o composto 5A, o fator de anisotropia praticamente não varia no intervalo de 500 a 700nm. Fora deste intervalo, devido ao rápido decréscimo da intensidade da fotoluminescência, o cálculo de r não é preciso. Valores de r para diferentes concentrações molares do benzotiadiazol 1A foram calculados a partir da equação (2.1.1) e dos gráficos das figuras 4.1.15 e A.1.4 à A.1.6, cujos valores médios são apresentados na tabela 4.1.3. Assim como para o composto 5A, este também não apresenta alteração significativa com a variação da concentração do corante, com um valor em torno de 0,85. O fator de anisotropia para o corante 1A é menor que o do corante 5A, corroborando a hipótese de que este tem uma maior

interação com as moléculas do cristal líquido, que justifica o *red-shift* do centro de massa espectral que ocorre na fotoluminescência do corante 5A (veja tabela 4.1.1).

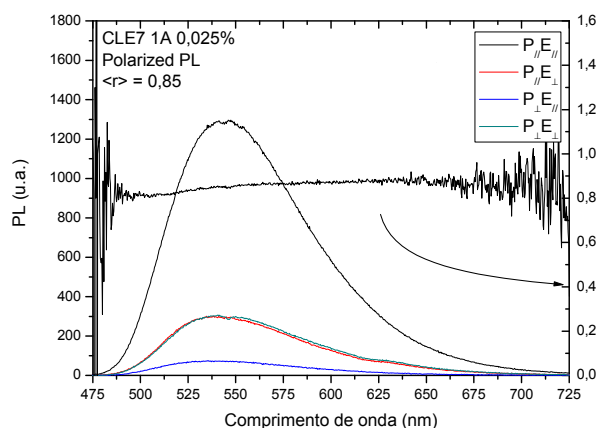


Figura 4.1.15 Fotoluminescência polarizada para a amostra com concentração molar de 0,025% do benzotiadiazol 1A dissolvido no CL E7. A amostra foi excitada com luz polarizada linearmente paralela ($P_{||}$) e perpendicular (P_{\perp}) à direção de alinhamento e a luz emitida foi coletada com o polarizador paralelo ($E_{||}$) e perpendicular (E_{\perp}) à direção de alinhamento.

Tabela 4.1.3 Valor médio do fator de anisotropia, r , para diferentes concentrações molares do benzotiadiazol1A dissolvido no CL E7.

Concentração	0,0125%	0,025%	0,075%	0,25%
$\langle r \rangle$	0.85 ± 0.02	0.85 ± 0.02	0.86 ± 0.02	0.82 ± 0.02

Por último, as medidas de fotoluminescência polarizada foram realizadas para o composto 5A e 1A dissolvidos no CL 5CB, cujos espectros são mostrados nas figuras A.1.7 a A.1.14. Novamente, como para os casos anteriores, o valor de r não varia de maneira significativa no intervalo de 550 a 700nm para o composto 5A, e de 500 a 700nm, para o 1A. A tabela 4.1.4 mostra os valores médios do fator de anisotropia para estes dois compostos nas diferentes concentrações molares que, como nos casos anteriores, não apresentam alteração significativa com a variação da concentração. Assim, como foi observado para as outras amostras, os gráficos das figura A.1.7 a A.1.14 apresentam um ombro na luz coletada perpendicularmente, indicando que essa direção tem modos vibracionais mais definidos e reforçando a hipótese de que as

moléculas dos corantes na direção paralela são mais suscetíveis às interações com o cristal líquido.

Tabela 4.1.4 Valor médio do fator de anisotropia, r , para diferentes concentrações molares do benzotiadiazol 5A e 1A dissolvidos no CL 5CB.

Composto	Concentração	$\langle r \rangle$	Figura
5A	0,0125%	0,81±0,02	Figura A.1.7
5A	0,025%	0,87 ± 0,02	Figura A.1.8
5A	0,075%	0,83 ± 0,02	Figura A.1.9
5A	0,25%	0,85 ± 0,02	Figura A.1.10
1A	0,0125%	0,80 ± 0,02	Figura A.1.11
1A	0,025%	0,80 ± 0,02	Figura A.1.12
1A	0,075%	0,80 ± 0,02	Figura A.1.13
1A	0,25%	0,80 ± 0,02	Figura A.1.14

Observamos que tanto para o benzotiadiazol dissolvido no CL E7 ou no 5CB, o composto 5A apresenta um valor do fator de anisotropia maior que o composto 1A. Isso pode ocorrer devido ao composto 5A ser uma molécula maior que o 1A, dessa maneira a interação entre o benzotiadiazol 5A e o cristal líquido é maior do que a interação entre o 1A e o CL e conseqüentemente, deve ser mais difícil de desalinhar o cromóforo 5A, fazendo com que este apresente um fator de anisotropia um pouco maior.

Como já foi dito anteriormente, a fotoluminescência polarizada não é capaz de informar a respeito do ordenamento dos cromóforos, veja referências [18,19,86], sendo necessárias as medidas de absorção polarizada, que mostra o alinhamento na direção das ranhuras, veja seção anterior. Além disso, a PL polarizada também não é capaz de descrever completamente o estado de polarização da luz emitida pelas amostras, ou seja, não quantifica luz com polarização circular e aleatória.

4.1.3 Elipsometria de Emissão

Foram realizadas medidas de elipsometria, a fim de verificar o estado de polarização total da luz emitida pelo benzotiadiazol dissolvido nos CL's. A figura 4.1.16 mostra os resultados de

elipsometria para o benzotiadiazol 5A dissolvido no CL E7 à temperatura ambiente ($\sim 25^{\circ}\text{C}$), usando excitação paralela (figura 4.1.16-a) e perpendicular (figura 4.1.16-b). Os gráficos para outras concentrações de benzotiadiazol dissolvido no CL E7 se encontram no apêndice A.A.1. A partir destes gráficos e das equações (2.3.4) e (2.4.3) à (2.4.8) foram construídas as tabelas 4.1.5 e 4.1.6 que mostram os valores dos parâmetros da polarização e de Stokes para quando é a amostra é excitada com luz e polarizada na direção paralela e perpendicular ao alinhamento do cristal líquido. E a amostra do benzotiadiazol 5A dissolvido no CL E7, concentração de 0,025% molar, também foi excitada com luz não polarizada (figura 4.1.17).

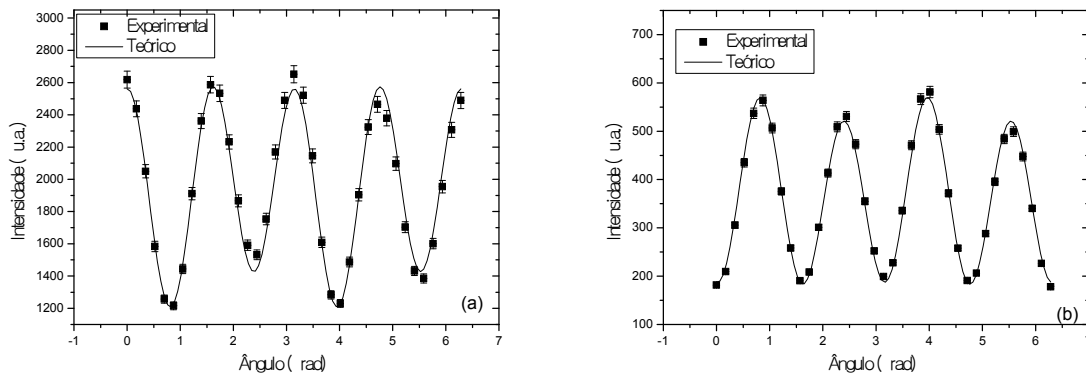


Figura 4.1.16 Medidas de elipsometria de emissão para o benzotiadiazol 5A dissolvido no CL E7 na concentração de 0,025% molar na temperatura ambiente. A amostra foi excitada em 457nm, com a excitação (a) paralela e (b) perpendicular à direção de alinhamento do cristal líquido, sendo a emissão coletada em 633nm. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

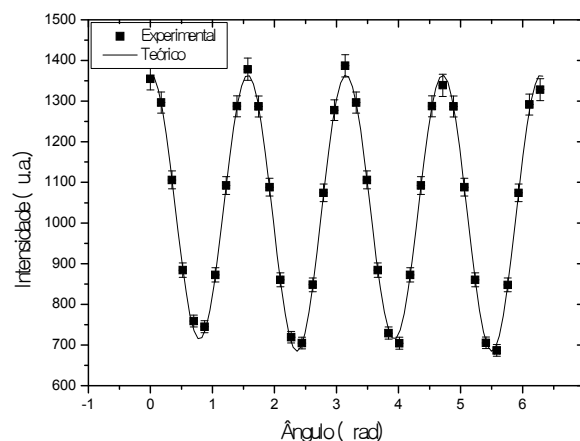









Figura 4.1.17 Medidas de elipsometria de emissão para o benzotiadiazol 5A dissolvido no CL E7 na concentração de 0,025% molar na temperatura ambiente. A amostra foi excitada com luz não polarizada, sendo a emissão coletada em 633nm. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

Tabela 4.1.5 Grau de polarização, parâmetros da elipse de polarização e fator de assimetria para o benzotiadiazol 5A dissolvido no CL E7 em diferentes concentrações molares, à temperatura ambiente, onde foi utilizada a placa quarto de onda de 633nm. Valores obtidos a partir das equações (2.3.4) e (2.4.3) à (2.4.7) e dos gráficos das figuras citadas na tabela.

Excitação	Concentração	P	$\chi(^{\circ})$	$\psi(^{\circ})$	$\pm b/a$	g	Figura
Paralela	0,0125%	$0,96 \pm 0,03$	$-1,8 \pm 0,3$	$6,3 \pm 0,5$	$-0,03 \pm 0,01$	$0,13 \pm 0,02$	Figura A.1. 15-a
Perpendicular	0,0125%	$0,63 \pm 0,03$	$1,2 \pm 0,4$	$5,5 \pm 0,9$	$0,021 \pm 0,008$	$-0,08 \pm 0,03$	Figura A.1. 15-b
Paralela	0,025%	$0,94 \pm 0,02$	$-2,4 \pm 0,5$	3 ± 1	$-0,04 \pm 0,01$	$0,17 \pm 0,04$	Figura 4.1.16-a
Perpendicular	0,025%	$0,66 \pm 0,02$	$1,3 \pm 0,4$	$4,5 \pm 0,7$	$-0,022 \pm 0,006$	$-0,09 \pm 0,02$	Figura 4.1.16-b
Não polarizada	0,025%	$0,95 \pm 0,02$	$0,6 \pm 0,2$	$0,7 \pm 0,5$	$0,011 \pm 0,004$	$-0,04 \pm 0,02$	Figura 4.1.17
Paralela	0,075%	$0,94 \pm 0,04$	$-0,2 \pm 0,5$	$9,2 \pm 0,9$	$-0,003 \pm 0,08$	$0,01 \pm 0,03$	Figura A.1.16-a
Perpendicular	0,075%	$0,66 \pm 0,02$	$0,8 \pm 0,4$	$11,2 \pm 0,4$	$0,013 \pm 0,006$	$-0,09 \pm 0,02$	Figura A.1.16-b
Paralela	0,15%	$0,94 \pm 0,03$	$-2,5 \pm 0,5$	3 ± 1	$-0,043 \pm 0,008$	$0,17 \pm 0,03$	Figura A.1.17-a
Perpendicular	0,15%	$0,66 \pm 0,02$	$1,2 \pm 0,3$	$4,5 \pm 0,7$	$-0,022 \pm 0,006$	$-0,09 \pm 0,02$	Figura A.1.17-b
Paralela	0,20%	$0,94 \pm 0,03$	$-1,8 \pm 0,3$	$3,3 \pm 0,7$	$-0,032 \pm 0,005$	$0,13 \pm 0,02$	Figura A.1.18-a
Perpendicular	0,20%	$0,67 \pm 0,03$	$0,7 \pm 0,4$	$14,4 \pm 0,4$	$0,01 \pm 0,01$	$-0,04 \pm 0,03$	Figura A.1.18-b
Paralela	0,25%	$0,94 \pm 0,03$	$-1,8 \pm 0,5$	$3,2 \pm 0,7$	$-0,03 \pm 0,01$	$0,13 \pm 0,02$	Figura A.1.19-a
Perpendicular	0,25%	$0,67 \pm 0,02$	$0,7 \pm 0,4$	$14,4 \pm 0,4$	$0,013 \pm 0,007$	$-0,04 \pm 0,03$	Figura A.1.19-b

Tabela 4.1.6 Parâmetros de Stokes para o benzotiadiazol 5A dissolvido no CL E7 em diferentes concentrações molares, à temperatura ambiente, onde foi utilizada a placa quarto de onda de 633nm. Valores obtidos a partir das equações (2.3.4) e (2.4.3) à (2.4.7) e dos gráficos das figuras citadas na tabela, e também temos o valor da anisotropia, r , calculado a partir da equação (2.4.21).

Excitação	Concentração	S_0	S_1/S_0	S_2/S_0	S_3/S_0	r	Figura
Paralela	0,0125%	818 ± 1	$-0,94 \pm 0,03$	$-0,21 \pm 0,03$	$-0,06 \pm 0,02$	$0,91 \pm 0,03$	Figura A.1. 15-a
Perpendicular	0,0125%	$174,8 \pm 0,2$	$0,61 \pm 0,03$	$0,12 \pm 0,02$	$0,04 \pm 0,02$		Figura A.1. 15-b
Paralela	0,025%	2644 ± 8	$-0,94 \pm 0,02$	$-0,11 \pm 0,02$	$-0,08 \pm 0,02$	$0,91 \pm 0,03$	Figura 4.1.16-a
Perpendicular	0,025%	1086 ± 1	$0,65 \pm 0,02$	$0,10 \pm 0,02$	$0,04 \pm 0,02$		Figura 4.1.16-b
Não polarizada	0,025%	1398 ± 2	$-0,95 \pm 0,02$	$-0,02 \pm 0,02$	$0,02 \pm 0,02$		Figura 4.1.17
Paralela	0,075%	3287 ± 9	$-0,90 \pm 0,05$	$-0,29 \pm 0,04$	$-0,006 \pm 0,005$	$0,86 \pm 0,03$	Figura A.1.16-a
Perpendicular	0,075%	$843,6 \pm 0,8$	$0,61 \pm 0,02$	$0,25 \pm 0,02$	$0,03 \pm 0,02$		Figura A.1.16-b
Paralela	0,15%	4553 ± 9	$-0,93 \pm 0,03$	$-0,11 \pm 0,03$	$-0,09 \pm 0,03$	$0,90 \pm 0,03$	Figura A.1.17-a
Perpendicular	0,15%	1863 ± 2	$0,65 \pm 0,02$	$0,10 \pm 0,02$	$0,04 \pm 0,02$		Figura A.1.17-b
Paralela	0,20%	2934 ± 5	$-0,93 \pm 0,03$	$-0,11 \pm 0,03$	$-0,06 \pm 0,02$	$0,90 \pm 0,03$	Figura A.1.18-a
Perpendicular	0,20%	1375 ± 2	$0,58 \pm 0,02$	$0,33 \pm 0,02$	$0,03 \pm 0,02$		Figura A.1.18-b
Paralela	0,25%	3667 ± 6	$-0,93 \pm 0,03$	$-0,11 \pm 0,03$	$-0,06 \pm 0,02$	$0,90 \pm 0,03$	Figura A.1.19-a
Perpendicular	0,25%	1746 ± 2	$0,59 \pm 0,02$	$0,32 \pm 0,02$	$0,03 \pm 0,02$		Figura A.1.19-b

Da tabela 4.1.6 verificamos que quando excitamos com luz polarizada linearmente ou não polarizada, a amostra emite na direção do alinhamento do cristal líquido, ou seja, $S_1 < 0$. Este resultado mostra que a emissão ocorre preferencialmente na direção vertical em relação ao referencial do laboratório, que é a direção que se encontra o *director* do cristal líquido. Observamos, ainda, que a amostra emite com um alto grau de polarização e uma grande quantidade de luz linearmente polarizada na direção vertical, em torno de 94%. Quando excitamos com luz polarizada perpendicularmente ao alinhamento do cristal temos $S_1 > 0$, mostrando que a emissão é preferencialmente na horizontal (referencial do laboratório), novamente emitindo na direção do alinhamento do cristal líquido, lembrando que devido ao aparato experimental utilizado a amostra foi rodada de 90° . Além disso, para o caso da excitação perpendicular, temos que tanto o grau de polarização como S_1 diminuem para aproximadamente 0,65. Esse decréscimo pode ser atribuído aos processos de transferência de energia, que é corroborado pela absorção polarizada e pela anisotropia de emissão. Este resultado é consistente com o fato de que a transferência de energia de portadores fotoexcitados da direção paralela para a perpendicular é menor que na direção oposta. Também, verificamos que tanto o valor de P , e S_1 permanecem o mesmo independente da concentração, como foi verificado para o fator de anisotropia para estas amostras (veja seção 4.1.2), corroborando o fato de não haver a formação de agregados, por exemplo, discutido anteriormente.

Realizamos, também, medidas de elipsometria para o benzotiadiazol 1A dissolvido no CL E7 (tabelas 4.1.7 e 4.1.8 e figuras A.1.20 à A.1.23). Verificamos, ainda, que a amostra emite na direção de alinhamento do cristal líquido: $S_1 < 0$ para excitação paralela (quando a amostra está com o alinhamento do CL na vertical em relação ao referencial do laboratório) e $S_1 > 0$ para a excitação perpendicular (a amostra está com o alinhamento do CL na direção horizontal). Além disso, verificamos uma diminuição tanto no grau de polarização como em S_1 , que corrobora o fato da transferência de energia ser menor da direção paralela para a perpendicular do que na direção oposta. Também observamos que para o benzotiadiazol 1A tanto o grau de polarização P como o parâmetro S_1 apresentam um valor menor que para o 5A, assim como foi visto para o fator de anisotropia (veja seção 4.1.2). Isto pode ocorrer devido ao fato da molécula 1A ser menor que a 5A, que corrobora a hipótese de interação entre as moléculas do cristal líquido e do corante

alterar menos a estrutura eletrônica do corante 1A. Resultados semelhantes também foram obtidos para o benzotiadiazol 5A dissolvido no CL 5CB (tabelas 4.1.9 e 4.1.10 e figuras A.1.24 à A.1.27) e o 1A dissolvido no CL 5CB (tabelas 4.1.11 e 4.1.12 e figuras A.1.28 à A.1.31), corroborando as considerações anteriores. Calculamos, também, o valor da anisotropia, r , a partir dos parâmetros de Stokes com a nova equação (2.4.21), cujos valores são mostrados na tabela 4.1.6, comparando-os com os da tabela 4.1.2 calculados a partir da equação (2.1.1). Verificamos que temos os mesmos valores, dentro dos erros, corroborando o fato de que podemos calcular o fator de anisotropia a partir dos parâmetros de Stokes.

A partir das tabelas 4.1.5 à 4.1.12, verificamos que a elipticidade (χ) e a razão $\pm b/a$, que estão correlacionados (veja equação 2.4.8), são pequenos indicando que um eixo da elipse de polarização é muito maior que o outro, mostrando uma emissão linearmente polarizada. Ainda desta tabela temos que o ângulo azimutal (ψ) é pequeno mostrando que a elipse de polarização é levemente rodada e tem variações para as diferentes concentrações dos corantes. Este fato deve-se, entre outros fatores, porque as ranhuras feitas nos substratos não são completamente alinhadas na mesma direção, o que pode causar uma rotação na elipse de polarização e diferenças nesta rotação. Especificamente, a falta de alinhamento na direção vertical das ranhuras promove uma pequena mudança no alinhamento do cristal líquido e, conseqüentemente, do corante. Erro este intrínseco ao processo manual de produção das amostras. Além disso, uma pequena quantidade de cromóforos em outras direções também deve contribuir para essa rotação da elipse de polarização, fato este que é corroborado com um valor considerável do parâmetro S_2 para o corante 5A (tabelas 4.1.6 e 4.1.10). Verificamos, também, que o corante 1A apresenta valores maiores de S_2 (tabelas 4.1.8 e 4.1.11) do que o 5A, que corrobora a hipótese da interação entre o corante 5A e as moléculas de CL ser maior do que para o caso do 1A. Por último, observamos um valor pequeno para o fator de assimetria (ou S_3), mostrando que a emissão circularmente polarizada é pequena.

Tabela 4.1.7 Grau de polarização, parâmetros da elipse de polarização e fator de assimetria para o benzotiadiazol 1A dissolvido no CL E7 em diferentes concentrações molares, à temperatura ambiente, onde foi utilizada a placa quarto de onda de 543nm. Valores obtidos a partir das equações (2.3.4) e (2.4.3) à (2.4.7) e dos gráficos das figuras citadas na tabela.

Excitação	Concentração	P	$\chi(^{\circ})$	$\psi(^{\circ})$	$\pm b/a$	g	Figura
Paralela	0,0125%	$0,73 \pm 0,04$	$-0,5 \pm 0,5$	$16,9 \pm 0,5$	$-0,008 \pm 0,009$	$0,03 \pm 0,03$	Figura A.1.20-a
Perpendicular	0,0125%	$0,59 \pm 0,02$	$1,6 \pm 0,3$	$12,6 \pm 0,4$	$0,027 \pm 0,006$	$-0,09 \pm 0,02$	Figura A.1.20-b
Paralela	0,025%	$0,73 \pm 0,04$	$-0,5 \pm 0,5$	$13,3 \pm 0,7$	$-0,008 \pm 0,009$	$0,03 \pm 0,03$	Figura A.1.21-a
Perpendicular	0,025%	$0,60 \pm 0,03$	$1,5 \pm 0,4$	$16,2 \pm 0,5$	$0,026 \pm 0,007$	$-0,09 \pm 0,02$	Figura A.1.21-b
Paralela	0,075%	$0,71 \pm 0,04$	$-2,2 \pm 0,5$	6 ± 1	$-0,037 \pm 0,008$	$0,15 \pm 0,03$	Figura A.1.22-a
Perpendicular	0,075%	$0,58 \pm 0,03$	$2,2 \pm 0,5$	$10,8 \pm 0,8$	$0,039 \pm 0,008$	$-0,15 \pm 0,03$	Figura A.1.22-b
Paralela	0,25%	$0,71 \pm 0,04$	$-1,9 \pm 0,5$	8 ± 1	$-0,034 \pm 0,009$	$0,13 \pm 0,04$	Figura A.1.23-a
Perpendicular	0,25%	$0,58 \pm 0,03$	$2,0 \pm 0,4$	$13,9 \pm 0,5$	$0,035 \pm 0,008$	$-0,13 \pm 0,03$	Figura A.1.23-b

Tabela 4.1.8 Parâmetros de Stokes para o benzotiadiazol 1A dissolvido no CL E7 em diferentes concentrações molares, à temperatura ambiente, onde foi utilizada a placa quarto de onda de 543nm. Valores obtidos a partir das equações (2.3.4) e (2.4.3) à (2.4.7) e dos gráficos das figuras citadas na tabela.

Excitação	Concentração	S_0	S_1/S_0	S_2/S_0	S_3/S_0	Figura
Paralela	0,0125%	1905 ± 5	$-0,60 \pm 0,04$	$-0,40 \pm 0,04$	$-0,02 \pm 0,02$	Figura A.1.20-a
Perpendicular	0,0125%	$482,3 \pm 0,5$	$0,54 \pm 0,02$	$0,25 \pm 0,02$	$0,05 \pm 0,01$	Figura A.1.20-b
Paralela	0,025%	2038 ± 6	$-0,65 \pm 0,04$	$-0,33 \pm 0,04$	$-0,02 \pm 0,02$	Figura A.1.21-a
Perpendicular	0,025%	$438,5 \pm 0,6$	$0,50 \pm 0,02$	$0,32 \pm 0,02$	$0,05 \pm 0,01$	Figura A.1.21-b
Paralela	0,075%	1636 ± 4	$-0,69 \pm 0,04$	$-0,15 \pm 0,04$	$-0,08 \pm 0,02$	Figura A.1.22-a
Perpendicular	0,075%	$589,2 \pm 0,9$	$0,53 \pm 0,03$	$0,21 \pm 0,03$	$0,08 \pm 0,02$	Figura A.1.22-b
Paralela	0,25%	1590 ± 5	$-0,68 \pm 0,04$	$-0,20 \pm 0,04$	$-0,07 \pm 0,02$	Figura A.1.23-a
Perpendicular	0,25%	$564,6 \pm 0,9$	$0,52 \pm 0,03$	$0,27 \pm 0,03$	$0,07 \pm 0,02$	Figura A.1.23-b

Tabela 4.1.9 Grau de polarização, parâmetros da elipse de polarização e fator de assimetria para o benzotiadiazol 5A dissolvido no CL 5CB em diferentes concentrações molares, à temperatura ambiente, onde foi utilizada a placa quarto de onda de 633nm. Valores obtidos a partir das equações (2.3.4) e (2.4.3) à (2.4.7) e dos gráficos das figuras citadas na tabela.

Excitação	Concentração	P	$\chi(^{\circ})$	$\psi(^{\circ})$	$\pm b/a$	g	Figura
Paralela	0,0125%	$0,83 \pm 0,04$	$-2,3 \pm 0,6$	$3 \pm 0,1$	$-0,04 \pm 0,01$	$0,16 \pm 0,04$	Figura A.1.24-a
Perpendicular	0,0125%	$0,53 \pm 0,02$	$1,1 \pm 0,2$	$6,5 \pm 0,7$	$0,020 \pm 0,005$	$-0,08 \pm 0,02$	Figura A.1.24-b
Paralela	0,025%	$0,82 \pm 0,04$	$-2,6 \pm 0,5$	$3 \pm 0,1$	$-0,044 \pm 0,009$	$0,18 \pm 0,04$	Figura A.1.25-a
Perpendicular	0,025%	$0,53 \pm 0,02$	$1,6 \pm 0,3$	$3,9 \pm 0,8$	$0,028 \pm 0,005$	$-0,11 \pm 0,02$	Figura A.1.25-b
Paralela	0,075%	$0,86 \pm 0,04$	$-2,1 \pm 0,7$	8 ± 1	$-0,04 \pm 0,01$	$0,15 \pm 0,05$	Figura A.1.26-a
Perpendicular	0,075%	$0,56 \pm 0,03$	$0,9 \pm 0,5$	$7,9 \pm 0,9$	$0,015 \pm 0,008$	$-0,06 \pm 0,04$	Figura A.1.26-b
Paralela	0,25%	$0,81 \pm 0,04$	$-2,5 \pm 0,5$	6 ± 1	$-0,044 \pm 0,009$	$0,17 \pm 0,04$	Figura A.1.27-a
Perpendicular	0,25%	$0,57 \pm 0,02$	$1,2 \pm 0,3$	$8,2 \pm 0,7$	$0,021 \pm 0,006$	$-0,08 \pm 0,02$	Figura A.1.27-b

Tabela 4.1.10 Parâmetros de Stokes para o benzotiadiazol 5A dissolvido no CL 5CB em diferentes concentrações molares, à temperatura ambiente, onde foi utilizada a placa quarto de onda de 633nm. Valores obtidos a partir das equações (2.3.4) e (2.4.3) à (2.4.7) e dos gráficos das figuras citadas na tabela.

Excitação	Concentração	S_0	S_1/S_0	S_2/S_0	S_3/S_0	Figura
Paralela	0,0125%	739 ± 2	$-0,83 \pm 0,04$	$-0,09 \pm 0,04$	$-0,08 \pm 0,02$	Figura A.1.24-a
Perpendicular	0,0125%	$243,7 \pm 0,3$	$0,52 \pm 0,02$	$0,12 \pm 0,02$	$0,04 \pm 0,01$	Figura A.1.24-b
Paralela	0,025%	1773 ± 5	$-0,81 \pm 0,04$	$-0,09 \pm 0,04$	$-0,09 \pm 0,02$	Figura A.1.25-a
Perpendicular	0,025%	$471,5 \pm 0,5$	$0,52 \pm 0,02$	$0,07 \pm 0,02$	$0,06 \pm 0,01$	Figura A.1.25-b
Paralela	0,075%	$(2,67 \pm 0,01) \times 10^3$	$-0,83 \pm 0,04$	$-0,24 \pm 0,06$	$-0,07 \pm 0,03$	Figura A.1.26-a
Perpendicular	0,075%	933 ± 1	$0,54 \pm 0,03$	$0,15 \pm 0,03$	$0,03 \pm 0,02$	Figura A.1.26-b
Paralela	0,25%	$(3,69 \pm 0,01) \times 10^3$	$-0,79 \pm 0,04$	$-0,17 \pm 0,05$	$-0,09 \pm 0,02$	Figura A.1.27-a
Perpendicular	0,25%	1686 ± 2	$0,55 \pm 0,02$	$0,16 \pm 0,02$	$0,04 \pm 0,01$	Figura A.1.27-b

Tabela 4.1.11 Grau de polarização, parâmetros da elipse de polarização e fator de assimetria para o benzotiadiazol 1A dissolvido no CL 5CB em diferentes concentrações molares, à temperatura ambiente, onde foi utilizada a placa quarto de onda de $543nm$. Valores obtidos a partir das equações (2.3.4) e (2.4.3) à (2.4.7) e dos gráficos das figuras citadas na tabela.

Excitação	Concentração	P	$\chi(^{\circ})$	$\psi(^{\circ})$	$\pm b/a$	g	Figura
Paralela	0,0125%	$0,64 \pm 0,04$	$-1,7 \pm 0,4$	$11,2 \pm 0,4$	$-0,03 \pm 0,01$	$0,11 \pm 0,03$	Figura A.1.28-a
Perpendicular	0,0125%	$0,52 \pm 0,04$	$2,3 \pm 0,6$	11 ± 1	$0,04 \pm 0,01$	$-0,15 \pm 0,04$	Figura A.1.28-b
Paralela	0,025%	$0,65 \pm 0,04$	$-1,7 \pm 0,4$	$14,6 \pm 0,6$	$-0,03 \pm 0,01$	$0,10 \pm 0,03$	Figura A.1.29-a
Perpendicular	0,025%	$0,45 \pm 0,04$	$2,4 \pm 0,6$	11 ± 1	$0,04 \pm 0,01$	$-0,15 \pm 0,04$	Figura A.1.29-b
Paralela	0,075%	$0,66 \pm 0,04$	$-1,9 \pm 0,4$	$11,8 \pm 0,6$	$-0,03 \pm 0,01$	$0,12 \pm 0,02$	Figura A.1.30-a
Perpendicular	0,075%	$0,50 \pm 0,04$	$2,7 \pm 0,6$	10 ± 1	$0,05 \pm 0,01$	$-0,18 \pm 0,04$	Figura A.1.30-b
Paralela	0,25%	$0,63 \pm 0,04$	$-2,1 \pm 0,3$	$13,7 \pm 0,4$	$-0,04 \pm 0,01$	$0,13 \pm 0,02$	Figura A.1.31-a
Perpendicular	0,25%	$0,50 \pm 0,04$	$2,8 \pm 0,7$	11 ± 1	$0,05 \pm 0,01$	$-0,18 \pm 0,04$	Figura A.1.31-b

Tabela 4.1.12 Parâmetros de Stokes para o benzotiadiazol 1A dissolvido no CL 5CB em diferentes concentrações molares, à temperatura ambiente, onde foi utilizada a placa quarto de onda de 543nm. Valores obtidos a partir das equações (2.3.4) e (2.4.3) à (2.4.7) e dos gráficos das figuras citadas na tabela.

Excitação	Concentração	S_0	S_1/S_0	S_2/S_0	S_3/S_0	Figura
Paralela	0,0125%	682 ± 1	$-0,59 \pm 0,03$	$-0,24 \pm 0,04$	$-0,06 \pm 0,02$	Figura A.1.28-a
Perpendicular	0,0125%	$167,8 \pm 0,4$	$0,48 \pm 0,03$	$0,19 \pm 0,04$	$0,08 \pm 0,02$	Figura A.1.28-b
Paralela	0,025%	3453 ± 8	$-0,56 \pm 0,04$	$-0,31 \pm 0,04$	$-0,06 \pm 0,02$	Figura A.1.29-a
Perpendicular	0,025%	782 ± 2	$0,41 \pm 0,04$	$0,17 \pm 0,04$	$0,08 \pm 0,02$	Figura A.1.29-b
Paralela	0,075%	2663 ± 5	$-0,61 \pm 0,04$	$-0,27 \pm 0,03$	$-0,06 \pm 0,02$	Figura A.1.30-a
Perpendicular	0,075%	787 ± 2	$0,46 \pm 0,04$	$0,17 \pm 0,04$	$0,09 \pm 0,02$	Figura A.1.30-b
Paralela	0,25%	4158 ± 6	$-0,56 \pm 0,04$	$-0,28 \pm 0,03$	$-0,07 \pm 0,02$	Figura A.1.31-a
Perpendicular	0,25%	1757 ± 4	$0,45 \pm 0,04$	$0,18 \pm 0,04$	$0,09 \pm 0,02$	Figura A.1.31-b

Realizamos, também, medidas de elipsometria em função da potência de excitação, neste caso foi utilizado um laser de íons de Argônio Stabilite 2017, modelo 2017-068, da Spectra Physics Inc. do LNMIS, do Instituto de Física da UFU, sendo que a polarização de excitação estava na direção horizontal em relação ao referencial do laboratório ao atingir a amostra. A figura 4.1.18 mostra medidas de elipsometria para o benzotiadiazol 5A dissolvido no CL E7 com uma concentração de 0,025% molar e uma potência de excitação de $10mW$. A partir dos gráficos das figuras 4.1.18 e A.1.32 a A.1.38 montou-se as tabelas 4.1.13 e 4.1.14, a partir das quais verificamos que não há nenhuma alteração significativa no grau de polarização ou nos parâmetros de Stokes, ou seja, estes não dependem da potência de excitação.

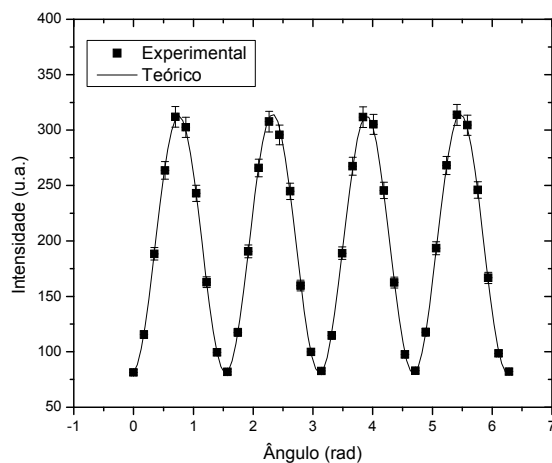


Figura 4.1.18 Medidas de elipsometria obtidas para o benzotiadiazol 5A dissolvido no CL 5E7 na concentração de 0,025% molar. A amostra foi excitada em $457nm$, com a excitação paralela à direção de alinhamento do cristal líquido, sendo a potência do laser de excitação de $10mW$, sendo a emissão coletada em $613nm$. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

Tabela 4.1.13 Grau de polarização, parâmetros da elipse de polarização e fator de assimetria para o benzotiadiazol 5A dissolvido no CL E7 na concentração de 0,025%, para diferentes potências de excitação, à temperatura ambiente, onde foi utilizada a placa quarto de onda acromática. Valores obtidos a partir das equações (2.3.4) e (2.4.3) à (2.4.7) e dos gráficos das figuras citadas na tabela

Potência de Excitação (mW)	P	$\chi(^{\circ})$	$\psi(^{\circ})$	$\pm b/a$	g	Figura
10 \pm 1	0,74 \pm 0,02	- 0,1 \pm 0,1	- 3,4 \pm 0,3	- 0,001 \pm 0,002	0,005 \pm 0,008	Figura 4.1.18
20 \pm 1	0,74 \pm 0,02	0,0 \pm 0,1	- 3,4 \pm 0,3	- 0,001 \pm 0,002	0,000 \pm 0,008	Figura A.1.32
30 \pm 1	0,74 \pm 0,02	- 0,1 \pm 0,1	- 3,3 \pm 0,3	- 0,002 \pm 0,002	0,009 \pm 0,008	Figura A.1.33
40 \pm 1	0,74 \pm 0,02	- 0,1 \pm 0,1	- 3,2 \pm 0,3	- 0,001 \pm 0,002	0,006 \pm 0,008	Figura A.1.34
50 \pm 1	0,75 \pm 0,02	0,0 \pm 0,2	- 2,6 \pm 0,3	0,000 \pm 0,002	0,001 \pm 0,008	Figura A.1.35
60 \pm 1	0,74 \pm 0,03	- 0,1 \pm 0,1	- 2,7 \pm 0,3	- 0,002 \pm 0,002	0,008 \pm 0,008	Figura A.1.36
70 \pm 1	0,74 \pm 0,02	- 0,1 \pm 0,1	- 2,7 \pm 0,3	- 0,002 \pm 0,002	0,009 \pm 0,008	Figura A.1.37
80 \pm 1	0,74 \pm 0,02	- 0,04 \pm 0,08	- 2,8 \pm 0,2	- 0,001 \pm 0,002	0,003 \pm 0,007	Figura A.1.38

Tabela 4.1.14 Parâmetros de Stokes para o benzotiadiazol 5A dissolvido no CL E7 na concentração de 0,025%, para diferentes potências de excitações, à temperatura ambiente, onde foi utilizada a placa quarto de onda acromática. Valores obtidos a partir das equações (2.3.4) e (2.4.3) à (2.4.7) e dos gráficos das figuras citadas na tabela.

Potência de Excitação (mW)	S_0	S_1/S_0	S_2/S_0	S_3/S_0	Figura
10 ± 1	$625,6 \pm 0,2$	$0,74 \pm 0,02$	$-0,08 \pm 0,01$	$-0,002 \pm 0,004$	Figura 4.1.18
20 ± 1	$1231,7 \pm 0,4$	$0,74 \pm 0,02$	$-0,08 \pm 0,01$	$-0,001 \pm 0,004$	Figura A.1.32
30 ± 1	$1830,5 \pm 0,5$	$0,74 \pm 0,02$	$-0,08 \pm 0,01$	$-0,005 \pm 0,004$	Figura A.1.33
40 ± 1	$2451,3 \pm 0,7$	$0,74 \pm 0,02$	$-0,08 \pm 0,01$	$-0,001 \pm 0,004$	Figura A.1.34
50 ± 1	$3111,1 \pm 0,9$	$0,74 \pm 0,02$	$-0,07 \pm 0,01$	$0,000 \pm 0,004$	Figura A.1.35
60 ± 1	3732 ± 1	$0,74 \pm 0,02$	$-0,07 \pm 0,01$	$-0,004 \pm 0,004$	Figura A.1.36
70 ± 1	4377 ± 1	$0,74 \pm 0,02$	$-0,07 \pm 0,01$	$-0,005 \pm 0,004$	Figura A.1.37
80 ± 1	5193 ± 1	$0,74 \pm 0,02$	$-0,07 \pm 0,01$	$-0,001 \pm 0,003$	Figura A.1.38

A partir da tabela 4.1.14 construímos o gráfico da figura 4.1.19 dos valores do parâmetro S_0 que está associado á intensidade total da luz emitida pela amostra, em função da potência de excitação. Verificamos que a intensidade varia linearmente com a potência, mesmo variando a potência 8 vezes. Concluímos que a potência utilizada não é suficiente para induzir efeitos ópticos não lineares como, por exemplo, variação do índice de refração [85] e também não ocorre degradação da amostra.

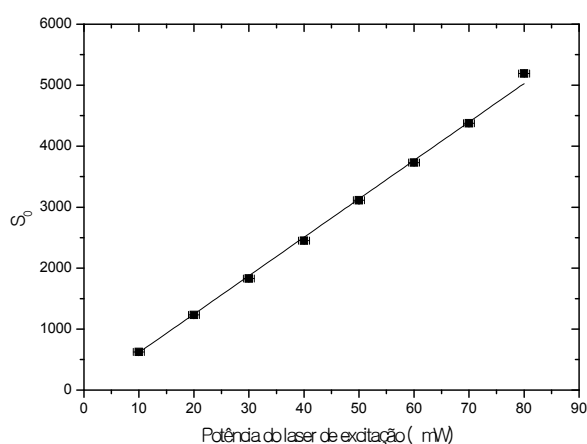


Figura 4.1.19 Valor do parâmetro S_0 em função da potência de excitação para o benzotiadiazol 5A dissolvido no CL E7 na concentração de 0,025%, sendo a amostra excitada em 457nm e a emissão coletada em 613nm.

Resultados semelhantes aos estudados para a amostra 5A-CL E7, também foram obtidos para o benzotiadiazol 1A dissolvido no CL E7 na concentração de 0,025%, como se pode verificar das tabelas 4.1.15 e 4.1.16. A figura 4.1.20 mostra a variação linear do parâmetro S_0 com a potência de excitação, tal como a figura 4.1.19.

Tabela 4.1.15 Grau de polarização, parâmetros da elipse de polarização e fator de assimetria para o benzotiadiazol 1A dissolvido no CL E7 na concentração de 0,025%, para diferentes potências de excitação, à temperatura ambiente, onde foi utilizada a placa quarto de onda acromática. Valores obtidos a partir das equações (2.3.4) e (2.4.3) à (2.4.7) e dos gráficos das figuras citadas na tabela

Potência de Excitação (mW)	P	$\chi(^{\circ})$	$\psi(^{\circ})$	$\pm b/a$	g	Figura
10 ± 1	0,52 ± 0,02	0,0 ± 0,2	-1,9 ± 0,5	0,000 ± 0,003	0,00 ± 0,01	Figura A.1.39
20 ± 1	0,52 ± 0,02	0,2 ± 0,2	-2,6 ± 0,7	0,004 ± 0,004	-0,02 ± 0,02	Figura A.1.40
30 ± 1	0,52 ± 0,02	0,0 ± 0,1	-1,8 ± 0,4	0,000 ± 0,002	0,001 ± 0,008	Figura A.1.41
40 ± 1	0,52 ± 0,02	0,0 ± 0,1	-2,1 ± 0,4	0,001 ± 0,002	-0,002 ± 0,007	Figura A.1.42
50 ± 1	0,52 ± 0,02	0,1 ± 0,4	-2 ± 1	0,001 ± 0,007	0,00 ± 0,02	Figura A.1.43
60 ± 1	0,53 ± 0,02	0,1 ± 0,1	-1,8 ± 0,3	0,001 ± 0,002	0,004 ± 0,007	Figura A.1.44
70 ± 1	0,51 ± 0,02	-0,2 ± 0,2	-1,9 ± 0,7	-0,004 ± 0,004	0,02 ± 0,02	Figura A.1.45
80 ± 1	0,53 ± 0,02	-0,3 ± 0,2	-2,7 ± 0,9	-0,005 ± 0,005	0,02 ± 0,02	Figura A.1.46

Tabela 4.1.16 Parâmetros de Stokes para o benzotiadiazol 1A dissolvido no CL E7 na concentração de 0,025%, para diferentes potências de excitações, à temperatura ambiente, onde foi utilizada a placa quarto de onda acromática. Valores obtidos a partir das equações (2.3.4) e (2.4.3) à (2.4.7) e dos gráficos das figuras citadas na tabela.

Potência de Excitação (mW)	S_0	S_1/S_0	S_2/S_0	S_3/S_0	Figura
10 ± 1	$265,6 \pm 0,1$	$0,52 \pm 0,02$	$-0,04 \pm 0,01$	$-0,001 \pm 0,005$	Figura A.1.39
20 ± 1	$572,1 \pm 0,4$	$0,52 \pm 0,02$	$-0,05 \pm 0,01$	$0,008 \pm 0,007$	Figura A.1.40
30 ± 1	$899,6 \pm 0,4$	$0,51 \pm 0,02$	$-0,03 \pm 0,01$	$0,000 \pm 0,004$	Figura A.1.41
40 ± 1	$1233,6 \pm 0,4$	$0,52 \pm 0,02$	$-0,04 \pm 0,01$	$0,001 \pm 0,004$	Figura A.1.42
50 ± 1	1564 ± 2	$0,52 \pm 0,02$	$-0,03 \pm 0,02$	$0,00 \pm 0,01$	Figura A.1.43
60 ± 1	$1952,1 \pm 0,7$	$0,53 \pm 0,02$	$-0,03 \pm 0,01$	$0,002 \pm 0,003$	Figura A.1.44
70 ± 1	2293 ± 2	$0,51 \pm 0,02$	$-0,03 \pm 0,01$	$-0,008 \pm 0,008$	Figura A.1.45
80 ± 1	2782 ± 3	$0,52 \pm 0,02$	$-0,05 \pm 0,02$	$-0,009 \pm 0,009$	Figura A.1.46

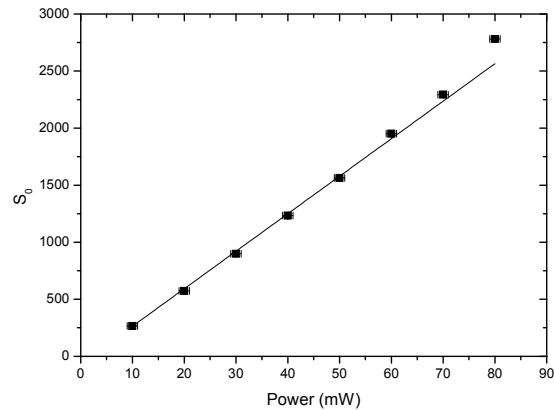


Figura 4.1.20 Valor do parâmetro S_0 em função da potência de excitação para o benzotiadiazol 1A dissolvido no CL E7 na concentração de 0,025%, sendo a amostra excitada em 457nm e a emissão coletada em 613nm.

Além dessas medidas, realizamos medidas de elipsometria de emissão em função da temperatura da amostra para o benzotiadiazol 5A dissolvido no CL E7 na concentração de 0,025%, com a temperatura variando de 25°C até 70°C, ou seja, foram feitas medidas para temperaturas menores e maiores que a de transição de fase (~58°C). Para tais medidas foi utilizado um sistema de aquecimento caseiro. Assim, como foi feito para a temperatura ambiente, a amostra na temperatura de 70°C, foi excitada com luz polarizada linearmente e com luz não polarizada.

A figura 4.1.21 mostra o resultado de elipsometria para o benzotiadiazol 5A dissolvido no CL E7 na concentração de 0,25%, na temperatura de 70°C, quando esta amostra é excitada com uma luz não polarizada. Enquanto, a figura 4.1.22 mostra os resultados de elipsometria para a mesma amostra na temperatura de 70°C, temperatura acima da temperatura de transição de fase (~58°C), com excitação polarizada linearmente paralela (figura 4.1.22-a) e perpendicular (figura 4.1.22-b) ao alinhamento do cristal líquido. A partir dos gráficos das figuras 4.1.21 e 4.1.22 e equações (2.3.4) e (2.4.3) à (2.4.8), montou-se as tabelas 4.1.17 e 4.1.18, onde observamos que, quando a amostra é excitada com luz não polarizada, um grau de polarização não significativo (~0,04), assim como os parâmetros S_1 (~ 0,02), S_2 (~ - 0,02) e S_3 (~0,02), mostrando a fase isotrópica com a distribuição homogênea dos corantes. Entretanto, quando a amostra é excitada com luz polarizada paralela ou perpendicular ao alinhamento do cristal líquido, observamos que o grau de polarização da luz emitida é da ordem de 0,38, ainda mais que a polarização da luz emitida pelos cromóforos é na mesma direção da polarização da luz de excitação, que pode ser explicado pelo fato do processo de absorção e emissão pelos cromóforos serem mais rápidos que

os processos de desalinhamento destes (por exemplo, difusão molecular ou rotação), lembrando que a luz é absorvida apenas por moléculas que tem momento de dipolo, ou pelo menos uma de suas componentes, paralelo ao feixe do laser de excitação, efeito este já reportado para polímeros em soluções líquidas [86].

Tais resultados mostram a viabilidade da técnica de elipsometria de emissão para determinar a temperatura de transição de fase em sistemas líquido-cristalinos.

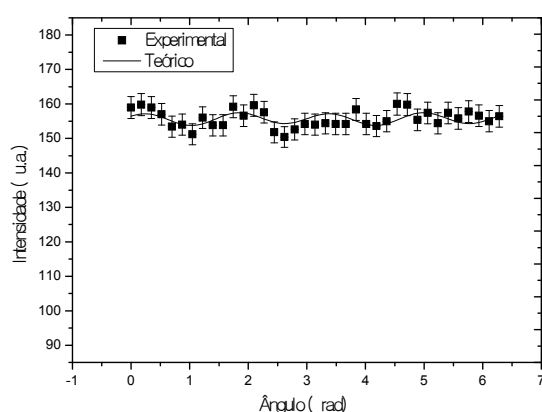


Figura 4.1.21 Medidas de elipsometria obtidas para o benzotiadiazol 5A dissolvido no CL 5E7 na concentração de 0,25% molar à temperatura de 70°C. A amostra foi excitada com uma luz não polarizada e a emissão coletada em 633nm e o polarizador na frente do espectrofotômetro foi colocado na horizontal em relação ao referencial do laboratório. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

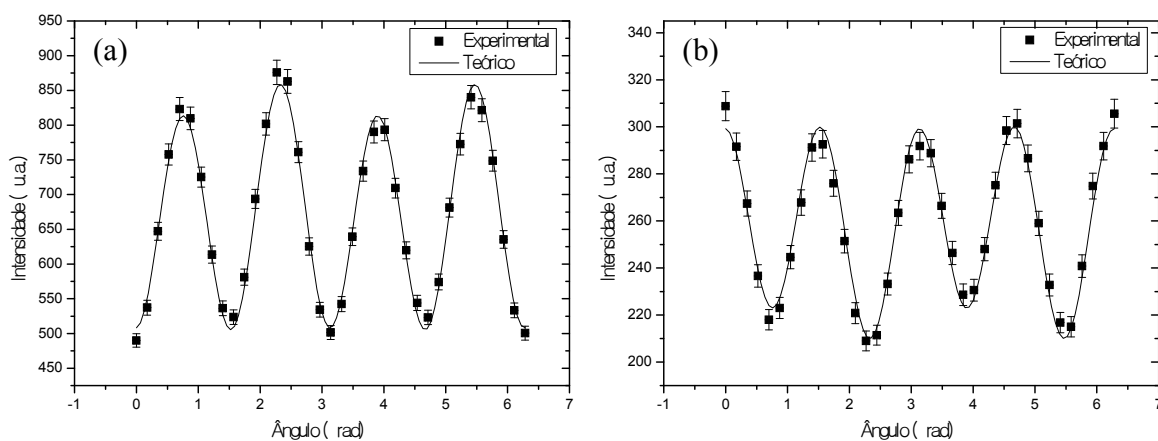


Figura 4.1.22 Medidas de elipsometria obtidas para o benzotiadiazol 5A dissolvido no CL E7 na concentração de 0,025% molar à temperatura de 70°C. A amostra foi excitada em 457nm, com a excitação (a) paralela e (b) perpendicular à direção de alinhamento do cristal líquido, sendo a emissão coletada em 633nm e o polarizador na frente do espectrofotômetro foi colocado na horizontal em relação ao referencial do laboratório. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

Tabela 4.1.17 Grau de polarização, parâmetros da elipse de polarização e fator de assimetria para o benzotiadiazol 5A dissolvido no CL E7 5A na concentração de 0,025%, à temperatura de 70°C, onde foi utilizada a placa quarto de onda de 633nm. Valores obtidos a partir das equações (2.3.4) e (2.4.3) à (2.4.7) e dos gráficos das figuras 4.1.22 e 4.1.21.

Excitação	P	$\chi(^{\circ})$	$\psi(^{\circ})$	$\pm b/a$	g
Não polarizada	$0,02 \pm 0,02$	$-0,1 \pm 0,2$	29 ± 8	$-0,001 \pm 0,004$	$0,002 \pm 0,005$
Paralela	$0,39 \pm 0,02$	$0,8 \pm 0,4$	3 ± 1	$0,014 \pm 0,004$	$-0,05 \pm 0,02$
Perpendicular	$0,38 \pm 0,02$	$0,9 \pm 0,3$	-3 ± 2	$0,015 \pm 0,005$	$-0,06 \pm 0,02$

Tabela 4.1.18 Parâmetros de Stokes para o benzotiadiazol 5A dissolvido no CL E7 na concentração de 0,25% molar, à temperatura de 70°C, onde foi utilizada a placa quarto de onda de 633nm. Valores obtidos a partir das equações (2.3.4) e (2.4.3) à (2.4.7) e do gráfico das figuras 4.1.22 e 4.1.21.

Excitação	S_0	S_1/S_0	S_2/S_0	S_3/S_0
Não polarizada	2644 ± 8	$-0,01 \pm 0,02$	$-0,01 \pm 0,02$	$-0,02 \pm 0,02$
Paralela	1671 ± 2	$-0,39 \pm 0,02$	$0,04 \pm 0,02$	$-0,03 \pm 0,02$
Perpendicular	$433,5 \pm 0,6$	$0,38 \pm 0,02$	$0,04 \pm 0,02$	$-0,03 \pm 0,02$

A figura 4.1.23 mostra o grau de polarização em função da temperatura, próximo à transição de fase o valor de P cai abruptamente como esperado para uma transição de primeira ordem. No detalhe desta figura mostramos a primeira derivada de P em relação à temperatura, a partir do qual foi estimada a temperatura de transição de fase em cerca de $(57,5 \pm 0,5)^{\circ}\text{C}$, de acordo com o valor citado na literatura (58°C) [87].

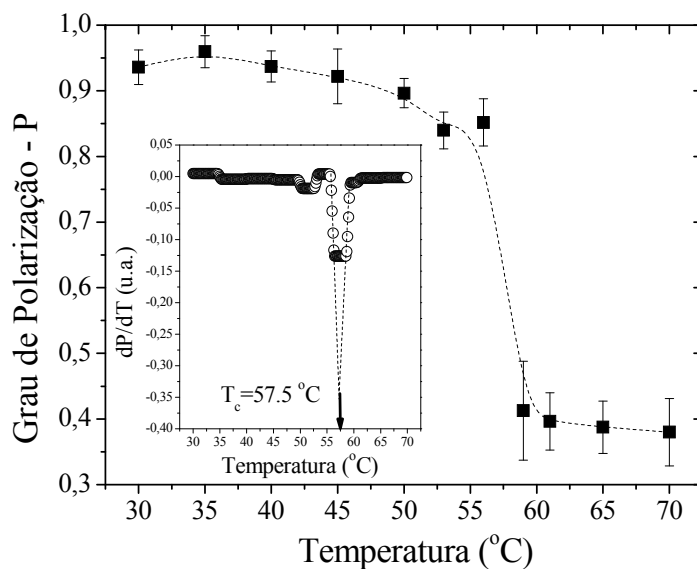


Figura 4.1.23 Grau de polarização para o benzotiadiazol 5A dissolvido no CL E7 na concentração de 0,025% molar para diferentes temperaturas. A amostra foi excitada em 457nm com polarização paralela ao alinhamento do cristal líquido e a emissão coletada em 633nm. O detalhe da figura mostra a primeira derivada do parâmetro P no intervalo de temperatura aplicado.

4.1.4 Conclusão

Estudamos, aqui, o estado de polarização da luz emitida pelo benzotiadiazol hospedado em cristais líquidos. A partir da absorção polarizada observamos que o alinhamento dos corantes aumenta com o aumento da concentração e atinge a saturação próximo ao limite de sua solubilidade CL. Para maiores concentrações um aumento na desordem molecular é observado, afetando o alinhamento. Apesar do alinhamento depender da concentração, tanto o fator de anisotropia como o grau de polarização permanecem praticamente o mesmo para todas as concentrações, isto se deve ao fato, com já mencionamos, de não ocorrer formação de agregados, mesmo quando trabalhamos com concentrações no limite de solubilidade do corante. Observamos também que a luz emitida pelas amostras tem alto grau de polarização na direção do alinhamento do cristal líquido. Por fim, mostramos que a técnica de elipsometria de emissão pode nos descrever o estado de polarização da luz emitida pelo corante, fornecer informações a respeito do ordenamento molecular e de transferência de energia, além de ser uma ferramenta prática no estudo de transição de fases de sistemas fluorescentes. Além disso, mostramos que a inclusão do quarto de onda acromático permite analisar diferentes sistemas sem alterações no arranjo experimental e, ainda, calcular o fator de anisotropia a partir dos parâmetros de Stokes.

Neste último caso, mostramos que não é mais necessária a utilização de várias técnicas para determinar a direção do alinhamento molecular.

4.2 Solução de MEH-PPV

Nesta seção, estudaremos o estado de polarização da luz emitida pelo poly[2-metóxi-5-(2-etilhexilóxi)-1,4-fenilenovinileno], ou o MEH-PPV, em solução. Veremos que a amostra apresenta um grau de polarização linear da luz emitida, relativamente alto quando comparado com filmes *castings*. Este resultado é inesperado e surpreendente, devido ao fato da solução ser um meio homogêneo e isotrópico. Veremos que este resultado não é afetado pela concentração da solução, potência do laser de excitação, do comprimento de onda de emissão e do material da cubeta. Por outro lado, o grau de polarização varia com a viscosidade da amostra, sugerindo que este efeito pode ser entendido considerando a existência de um estado estacionário onde a luz absorvida e emitida é mais rápida que o tempo médio de difusão molecular.

4.2.1 Absorção e Absorção Polarizada

A figura 4.2.1 mostra o espectro de absorção do MEH-PPV em solução de THF com concentração de 0,016g/L, que começa na região UV e apresenta uma borda em torno de 570nm, tendo um máximo em 496nm. O espectro é associado às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ dos estados não localizados [88] e o alargamento do espectro é causado pela distribuição das cadeias poliméricas com diferentes graus de conjugação [88-94]. A figura 4.2.2 mostra a absorção polarizada para o MEH-PPV em solução de THF com concentração de 0,016g/L, onde se verifica que a absorção para a luz polarizada verticalmente ou para a luz polarizada horizontalmente (referencial do laboratório) são praticamente iguais, nesse caso o parâmetro de ordem molecular, β , é praticamente nulo (veja equação 2.1.16), mostrando uma isotropia no ordenamento molecular, como era de se esperar para uma solução. Agora é preciso saber se há ou não uma emissão polarizada, que será realizado através das medidas de elipsometria de emissão.

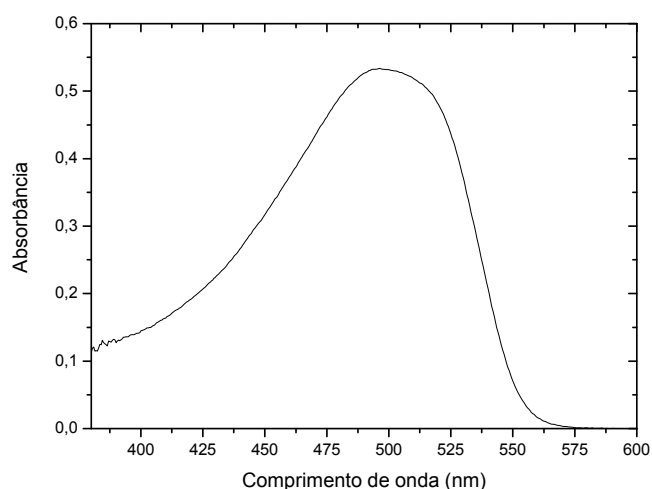


Figura 4.2.1 Espectro de absorção para o MEH-PPV em solução de THF com concentração de 0,016g/L.

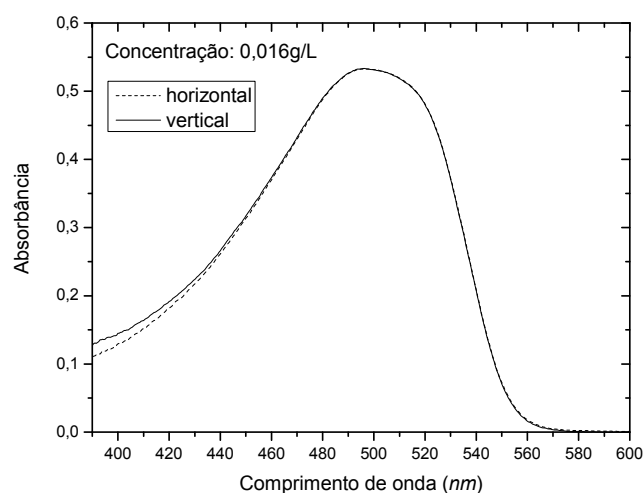


Figura 4.2.2 Absorção polarizada para o MEH-PPV em solução de THF com concentração de 0,016g/L, onde a linha tracejada representa a absorção de luz polarizada horizontalmente e a linha contínua a absorção de luz polarizada verticalmente.

4.2.2 Fotoluminescência e Fotoluminescência Polarizada

A figura 4.2.3 mostra os espectros de fotoluminescência da solução de MEH-PPV em THF para duas diferentes concentrações. O espectro para a solução com a concentração de 0,016g/L apresenta um pico em 553nm, que é associado à transição zero-fônon [89] e um ombro em 594nm, que é associado aos modos vibracionais [90-91]. Para a concentração de 0,4g/L, concentração 25 vezes maior, observamos um deslocamento para o vermelho da ordem de 10nm no pico de zero fônon em relação ao espectro do MEH-PPV mais dissolvido. Este deslocamento

deve ser relacionado à formação de agregados [68,92]. A diminuição na razão pico/ombro mostra que houve aumento do acoplamento elétron-fônon (modos vibracionais) com o aumento da concentração [68].

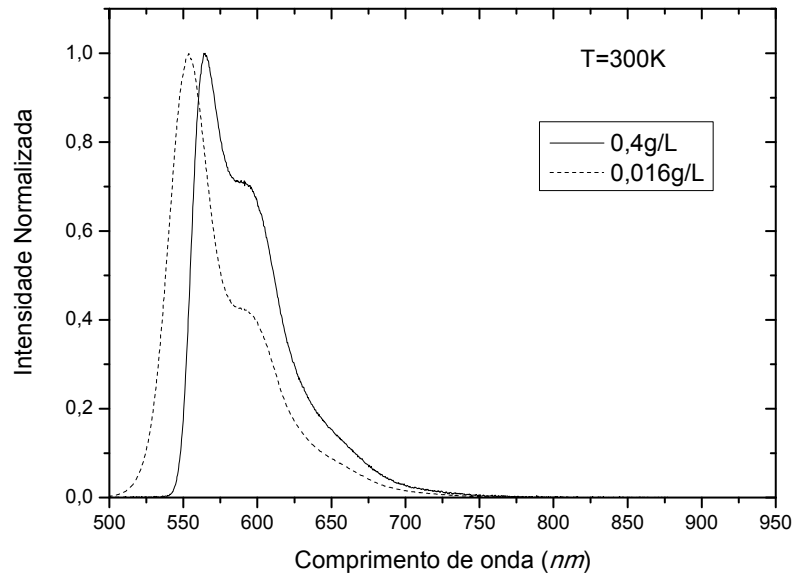


Figura 4.2.3 Espectro da fotoluminescência normalizada para a solução de MEH-PPV em THF com as concentrações de 0,016g/L (linha pontilhada) e 0,4g/L (linha contínua).

Medidas de fotoluminescência para o MEH-PPV dissolvido em uma mistura dos solventes nitrobenzeno e THF foram realizadas e estão apresentadas na figura 4.2.4. Verificamos que a forma de linha do espectro de fotoluminescência sofre uma alteração com a adição de nitrobenzeno, além de um aumento da largura à meia altura, observamos um deslocamento espectral para o vermelho, que pode ser explicado pela formação de agregados. Fato este corroborado pela diminuição substancial da intensidade da PL, quando se tem apenas 20% de nitrobenzeno, como se pode ver no gráfico da figura 4.2.5. Depois de uma porcentagem relativamente baixa de nitrobenzeno (20%) a forma de linha da PL não sofre mais alteração (figura 4.2.4). Uma possível explicação deve-se ao fato de que a constante dielétrica do nitrobenzeno é consideravelmente maior que a do THF [93], acarretando numa mistura não homogênea. Dessa maneira, criamos uma mistura com ilhas isoladas (agregados) coexistindo na solução com o polímero dissolvido em THF e em nitrobenzeno. Isto indica que o MEH-PPV

dissolve preferencialmente no nitrobenzeno e a contribuição para a fotoluminescência vinda dos sítios de nitrobenzeno prevalece.

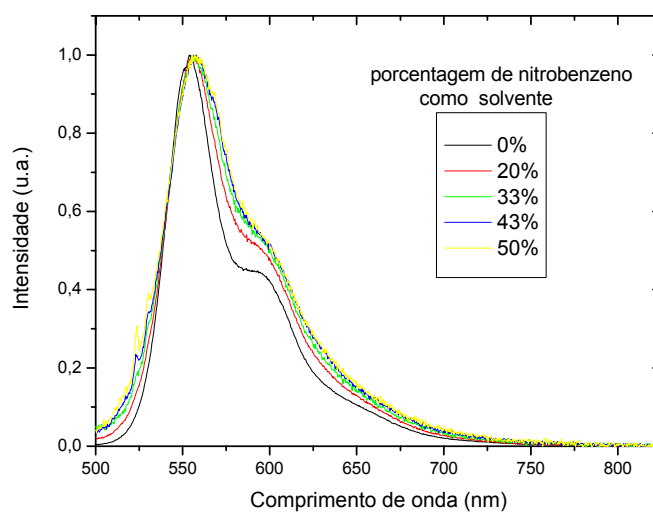


Figura 4.2.4 Fotoluminescência normalizada para o MEH-PPV dissolvido em um solvente formado por diferentes quantidades de nitrobenzeno e THF, em função da porcentagem presente de nitrobenzeno no solvente.

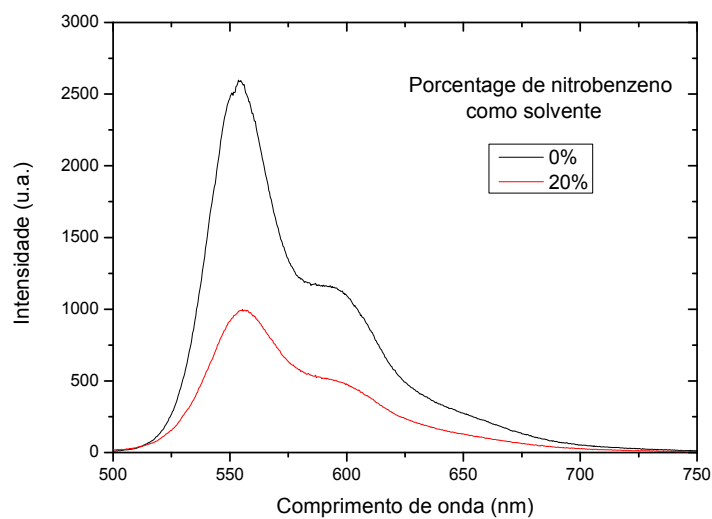


Figura 4.2.5 Fotoluminescência para o MEH-PPV dissolvido em apenas THF e em um solvente formado por 80% de THF e 20% de nitrobenzeno.

Realizamos, também, medidas de fotoluminescência polarizada, utilizando a montagem da figura 3.2.3, sendo que neste caso a amostra não foi rodada, ou seja, apenas coletamos a emissão na direção vertical e horizontal em relação ao referencial do laboratório. Os resultados para a concentração de 0,016g/L, apresentados na figura 4.2.6, mostram, a princípio, uma anisotropia na emissão com uma razão entre as intensidades da fotoluminescência coletada com o eixo do polarizador na horizontal e na vertical (I_{\perp}/I_{\parallel}), respectivamente, com um valor médio de 0,25, que a princípio não era esperado, pois, como é solução, deveria ter uma emissão isotrópica. Mas aqui requer alguns cuidados. Primeiro como se trata de solução não tem como girar a amostra, e assim não foi possível calcular r usando o fator de correção G (veja equação 2.1.2), desta maneira não podemos afirmar se a emissão é ou não polarizada realmente. Dessa maneira, o que calculamos não é o fator de anisotropia (r), o que foi calculado é a razão entre as intensidades coletadas com o eixo do polarizador na direção horizontal e vertical, respectivamente. Para resolver este problema, medidas de elipsometria de emissão foram realizadas, como veremos adiante. Também, como já foi dito anteriormente (seção 2.1.3), a fotoluminescência polarizada não é capaz de fornecer informações de como é o ordenamento molecular. Para isto foram realizadas medidas de absorção polarizada, que mostramos na seção anterior.

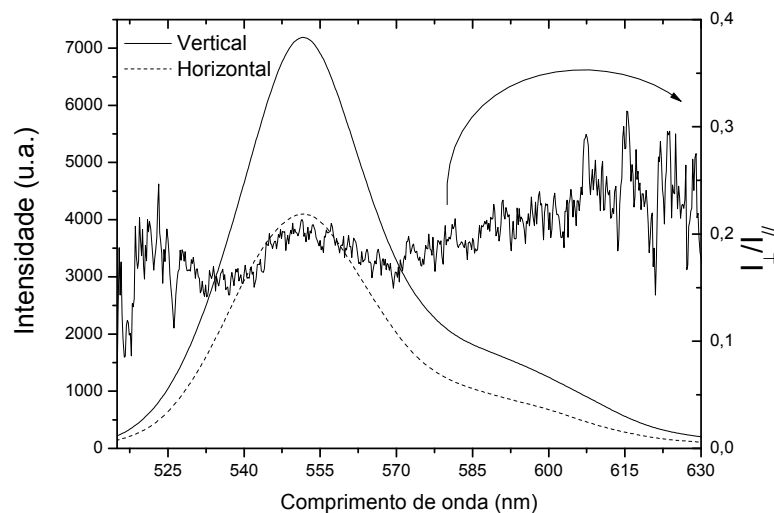


Figura 4.2.6 Fotoluminescência polarizada para o MEH-PPV em solução de THF com a concentração de 0,016g/L, onde a linha tracejada corresponde à emissão na horizontal e a contínua à emissão na vertical.

4.2.3 Elipsometria de emissão

Para verificar a respeito da polarização da luz emitida pelo MEH-PPV em solução em THF realizamos medidas de elipsometria de emissão. Estas medidas foram feitas utilizando o aparato experimental da figura 3.2.6. Para a solução com concentração de 0,016g/L obtivemos os gráficos da figura 4.2.7, para a cubeta de quartzo (figura 4.2.7-a) e de vidro (figura 4.2.7-b), a partir do qual se calculou os parâmetros de Stokes ajustados pelas equações (2.4.2), (2.3.4) e (2.4.3) à (2.4.8). A síntese dos resultados está indicada nas tabelas 4.2.1 e 4.2.2. Destes resultados verificamos que a amostra emite luz com um grau de polarização de 26%, relativamente alto quando comparado aos filmes *casting* de PPV (veja referência [50]), por exemplo, e, ainda, que a luz emitida apresenta uma quantidade significativa de polarização linear vertical, ou seja, na mesma direção de polarização do laser de excitação, como podemos ver do parâmetro S_1 da tabela 4.2.2. Tal fato foi surpreendente já que, como senso comum, meios isotrópicos, como soluções, eram incapazes de emitir luz com qualquer tipo polarização.

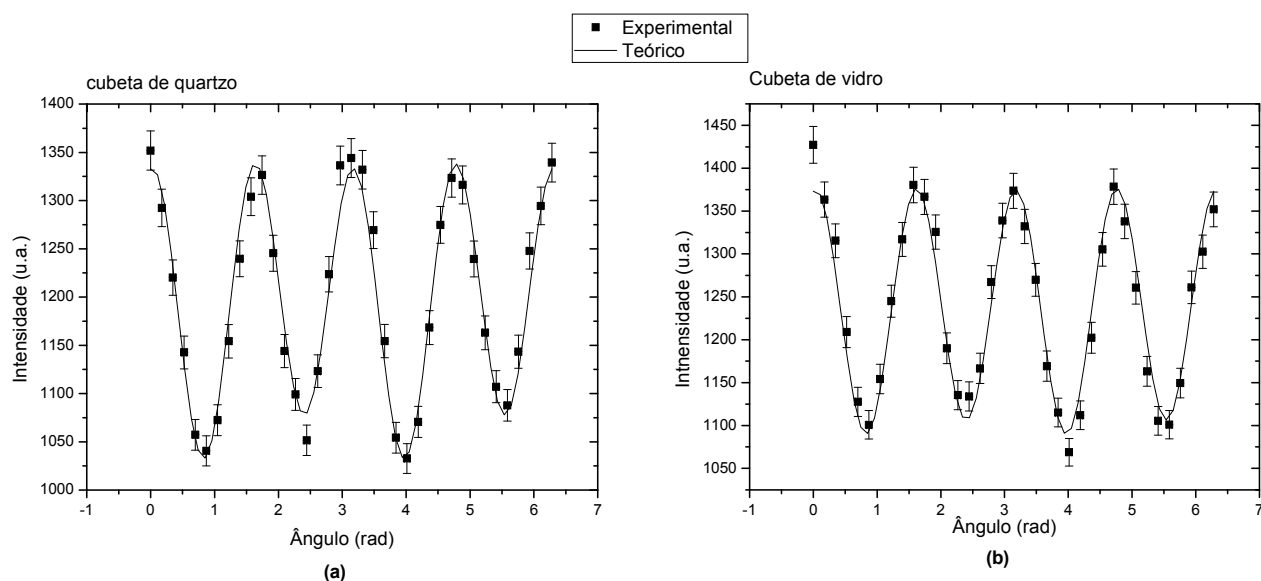


Figura 4.2.7 Medidas de elipsometria obtidas para o MEH-PPV em solução de THF com concentração de 0,016g/L. A amostra foi excitada em 488nm e a emissão coletada em 543nm. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2), onde (a) são as medidas para a cubeta de quartzo e (b) para a cubeta de vidro.

Foram consideradas algumas hipóteses a respeito da origem da polarização da luz detectada. Primeiro supôs-se que as paredes da cubeta poderiam interagir com o polímero e causar algum tipo de alinhamento. Para verificar esta hipótese, foram realizadas medidas de elipsometria com uma cubeta de vidro e outra de quartzo, cujos resultados são mostrados na figura 4.2.7, a partir do qual utilizando as equações (2.3.4) e (2.4.3) à (2.4.8), foram montadas as tabelas 4.2.1 e 4.2.2.

Como podemos verificar nestas tabelas, nenhuma diferença é observada, tanto no grau de polarização, quanto nos parâmetros de Stokes, o que mostra que a interação das paredes da cubeta com o polímero não é a causa de nossa observação. Fato este corroborado pelas medidas de absorção polarizada da seção anterior. Também foram realizadas medidas para o MEH-PPV em solução de THF com concentração de 0,016g/L com cubeta de quartzo e de vidro com uma placa quarto de onda de 633nm, cujos resultados são mostrados nas figuras 4.2.8-a e 4.2.8-b, respectivamente, e, a partir destes e das equações (2.3.4) e (2.4.3) à (2.4.8), foram montadas as tabelas 4.2.3 e 4.2.4.

Tabela 4.2.1 Grau de polarização, parâmetros da elipse de polarização e fator de assimetria para o MEH-PPV em solução de THF com concentração de 0,016g/L e utilizando a placa quarto de onda de 543nm.

Cubeta	P	$\chi(^{\circ})$	$\psi(^{\circ})$	$\pm b/a$	g	gráfico
Quartzo	$0,26 \pm 0,02$	$-0,6 \pm 0,2$	5 ± 2	$-0,011 \pm 0,04$	$0,04 \pm 0,02$	Figura 4.2.7-a
Vidro	$0,25 \pm 0,02$	$-0,2 \pm 0,2$	5 ± 2	$-0,003 \pm 0,04$	$0,01 \pm 0,02$	Figura 4.2.7-b

Tabela 4.2.2 Parâmetros de Stokes para o MEH-PPV em solução de THF com concentração de 0,016g/L e utilizando a placa quarto de onda de 543nm.

Cubeta	S0	S1/ S0	S2/ S0	S3/ S0	Gráfico
Quartzo	2116 ± 3	$-0,26 \pm 0,03$	$-0,05 \pm 0,02$	$-0,02 \pm 0,01$	Figura 4.2.7-a
Vidro	2201 ± 2	$-0,25 \pm 0,03$	$-0,04 \pm 0,02$	$-0,01 \pm 0,01$	Figura 4.2.7-b

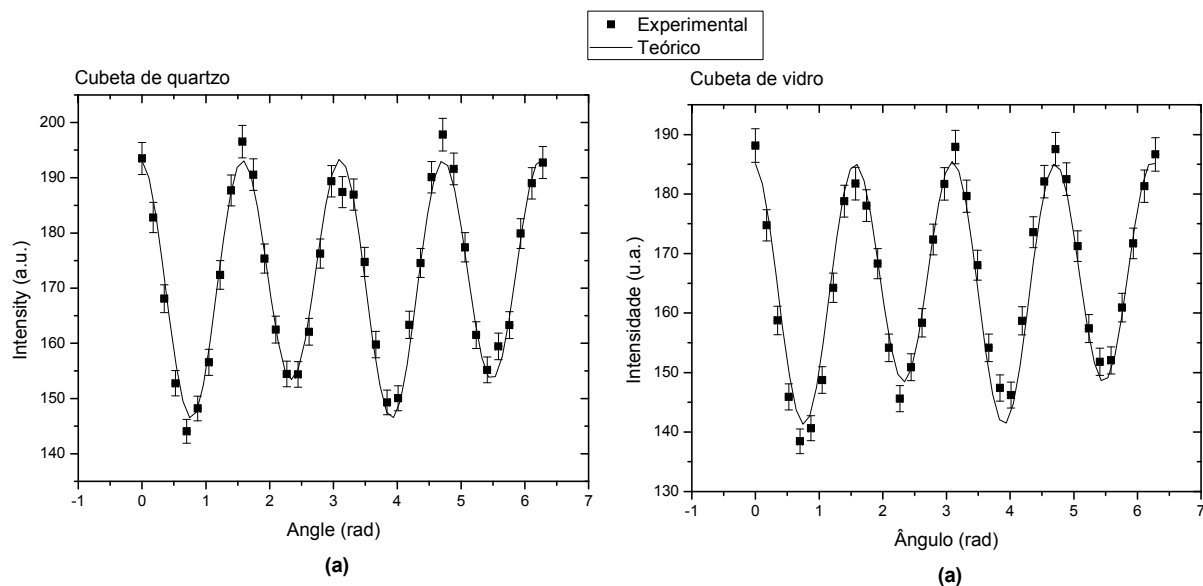


Figura 4.2.8 Medidas de elipsometria obtidas para o MEH-PPV em solução de THF com concentração de $0,016\text{g/L}$. A amostra foi excitada em 488nm e a emissão coletada em 543nm . Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2), onde (a) são as medidas para a cubeta de quartzo e (b) para a cubeta de vidro.

Tabela 4.2.3 Grau de polarização, parâmetros da elipse de polarização e fator de assimetria para o MEH-PPV em solução de THF com concentração de $0,016\text{g/L}$ e utilizando a placa quarto de onda de 633nm

Cubeta	P	$\chi(^{\circ})$	$\psi(^{\circ})$	$\pm b/a$	G	gráfico
Quartzo	$0,28 \pm 0,02$	$-0,7 \pm 0,2$	-2 ± 2	$-0,012 \pm 0,04$	$0,05 \pm 0,02$	Figura 4.2.8-a
Vidro	$0,28 \pm 0,02$	$-0,7 \pm 0,2$	-3 ± 2	$-0,012 \pm 0,04$	$0,05 \pm 0,02$	Figura 4.2.8-b

Tabela 4.2.4 Parâmetros de Stokes para o MEH-PPV em solução de THF com concentração de $0,016\text{g/L}$ e utilizando a placa quarto de onda de 633nm .

Cubeta	S0	S1/ S0	S2/ S0	S3/ S0	gráfico
Quartzo	$299,9 \pm 0,3$	$-0,28 \pm 0,02$	$0,02 \pm 0,02$	$-0,02 \pm 0,01$	Figura 4.2.8-a
Vidro	$289,9 \pm 0,3$	$-0,28 \pm 0,02$	$0,03 \pm 0,02$	$-0,02 \pm 0,01$	Figura 4.2.8-b

Novamente, nenhuma diferença foi detectada, mostrando que a polarização da luz também não depende do comprimento de onda emitido.

Outra hipótese para explicar a polarização da luz emitida é que a luz do laser de excitação poderia provocar um alinhamento das moléculas do MEH-PPV, ou seja, o laser de excitação poderia induzir um alinhamento das moléculas devido à direção anisotrópica da polarização linear vertical e, então, as moléculas emitiriam nesta direção. Como estamos trabalhando com um laser contínuo, o que devemos medir é a média entre os processos de alinhamento e desalinhamento. Para testar esta hipótese foram realizadas medidas de elipsometria de emissão para várias potências da luz de excitação. A figura 4.2.9 mostra as medidas de elipsometria para a potência de excitação de $35mW$, os outros gráficos de elipsometria para as várias potências são mostrados no apêndice A.A.2, a partir dos quais, juntamente com as equações (2.3.4) e (2.4.3) à (2.4.8), montou-se as tabelas 4.2.5 e 4.2.6.

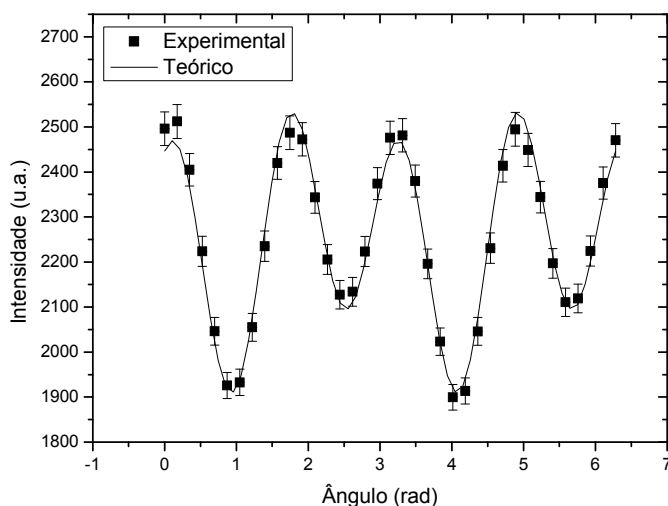


Figura 4.2.9 Medidas de elipsometria obtidas para o MEH-PPV em solução de THF com concentração de $0,2g/L$. A amostra foi excitada em $488nm$ com potência de $34mW$ e a emissão coletada em $543nm$. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

Tabela 4.2.5 Grau de polarização, parâmetros da elipse de polarização e fator de assimetria em função da potência de excitação para o MEH-PPV em solução de THF com concentração de 0,2g/L e utilizando a placa quarto de onda de 543nm

Potência (mW)	P	$\chi(^{\circ})$	$\psi(^{\circ})$	$\pm b/a$	g	gráfico
7,2 ± 0,2	0,25 ± 0,02	- 1,4 ± 0,2	- 18,4 ± 0,6	- 0,024 ± 0,04	0,08 ± 0,02	Figura A.2.1
8,0 ± 0,2	0,25 ± 0,02	- 1,5 ± 0,2	- 19,0 ± 0,6	- 0,026 ± 0,04	0,08 ± 0,02	Figura A.2.2
10,0 ± 0,3	0,26 ± 0,02	- 1,5 ± 0,2	- 18,7 ± 0,6	- 0,026 ± 0,04	0,08 ± 0,02	Figura A.2.3
12 ± 0,4	0,26 ± 0,02	- 1,5 ± 0,2	- 17,5 ± 0,6	- 0,026 ± 0,04	0,09 ± 0,02	Figura A.2.4
14 ± 0,4	0,26 ± 0,02	- 1,5 ± 0,2	- 18,2 ± 0,6	- 0,025 ± 0,04	0,08 ± 0,02	Figura A.2.5
18 ± 0,5	0,26 ± 0,02	- 1,5 ± 0,2	- 18,3 ± 0,6	- 0,026 ± 0,04	0,08 ± 0,02	Figura A.2.6
24 ± 0,7	0,25 ± 0,02	- 1,5 ± 0,2	- 18,3 ± 0,6	- 0,026 ± 0,04	0,08 ± 0,02	Figura A.2.7
28 ± 0,8	0,25 ± 0,02	- 1,4 ± 0,2	- 18,4 ± 0,6	- 0,024 ± 0,04	0,08 ± 0,02	Figura A.2.8
34 ± 1	0,24 ± 0,02	- 1,4 ± 0,2	18,5 ± 0,6	- 0,024 ± 0,04	0,08 ± 0,02	Figura 4.2.9

Tabela 4.2.6 Parâmetros de Stokes em função da potência de excitação para o MEH-PPV em solução de THF com concentração de 0,2g/L e utilizando a placa quarto de onda de 543nm.

Potência (mW)	S0	S1/ S0	S2/ S0	S3/ S0	gráfico
7,2 ± 0,2	738,2 ± 0, 8	- 0,19 ± 0,02	- 0,15 ± 0,02	- 0,05 ± 0,01	Figura A.2.1
8,0 ± 0,2	914,6 ± 0, 9	- 0,20 ± 0,02	- 0,15 ± 0,02	- 0,05 ± 0,01	Figura A.2.2
10,0 ± 0,3	1151 ± 1	- 0,20 ± 0,02	- 0,15 ± 0,02	- 0,05 ± 0,01	Figura A.2.3
12 ± 0,4	1392 ± 1	- 0,21 ± 0,02	- 0,14 ± 0,02	- 0,05 ± 0,01	Figura A.2.4
14 ± 0,4	1637 ± 2	- 0,20 ± 0,02	- 0,15 ± 0,02	- 0,05 ± 0,01	Figura A.2.5
18 ± 0,5	2142 ± 2	- 0,20 ± 0,02	- 0,15 ± 0,02	- 0,05 ± 0,01	Figura A.2.6
24 ± 0,7	2848 ± 3	- 0,20 ± 0,02	- 0,15 ± 0,02	- 0,05 ± 0,01	Figura A.2.7
28 ± 0,8	3379 ± 4	- 0,20 ± 0,02	- 0,15 ± 0,02	- 0,05 ± 0,01	Figura A.2.8
34 ± 1	4106 ± 4	- 0,19 ± 0,02	- 0,14 ± 0,02	- 0,05 ± 0,01	Figura 4.2.9

Da tabela 4.2.5 construímos o gráfico da figura 4.2.10. Novamente nenhuma diferença é detectada, mostrando que esse efeito não é causado pela indução do alinhamento das moléculas do polímero em solução, como relatado previamente para filmes poliméricos [95-96]. Também da tabela 4.2.6 construímos do gráfico de S_0 , que está associado à intensidade total da luz emitida, em função da potência de excitação, veja figura 4.2.11. Assim como foi visto para o benzotiadiazol dissolvido no cristal líquido (veja seção 4.1.3), a intensidade total varia linearmente com a potência, o que indica que para essa variação de potência além de não induzir efeitos ópticos não lineares [85], não causa degradação do polímero.

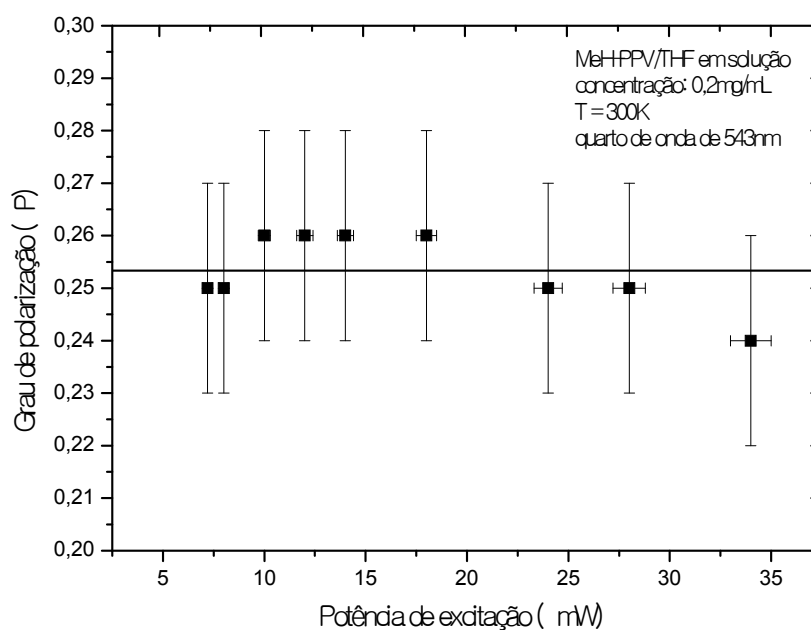


Figura 4.2.10 Grau de polarização em função da potência de excitação. Sendo que para este experimento a concentração utilizada foi de $0,2g/L$, o comprimento de onda de excitação foi de $488nm$ e a emissão coletada em $543nm$.

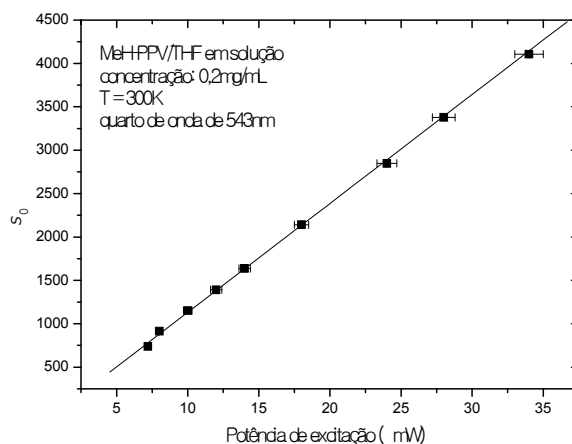


Figura 4.2.11 Gráfico dos valores de S_0 em função da potência de excitação. Sendo que para este experimento a concentração utilizada foi de $0,2g/L$, o comprimento de onda de excitação foi de $488nm$ e a emissão coletada em $543nm$.

Outra hipótese era de que a polarização da luz poderia ser causada por formação de agregados ou interação polímero-polímero [19]. Para testar esta hipótese, realizamos medidas de elipsometria de emissão para o MEH-PPV em solução de THF para diferentes concentrações. A figura 4.2.12 mostra os resultados das medidas de elipsometria para a solução com concentração de $0,2g/L$, os gráficos de elipsometria para as outras concentrações são mostrados no apêndice A.A.2 (figuras A.2.9 à A.2.12), a partir destes gráficos e utilizando as equações (2.3.4) e (2.4.3) à (2.4.8) foram construídas as tabelas 4.2.7 e 4.2.8.

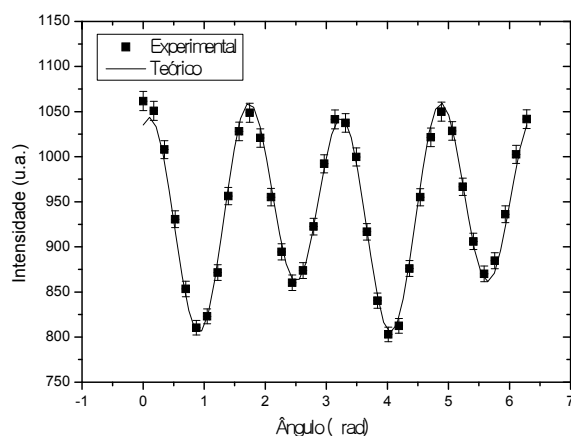


Figura 4.2.12 Gráfico da elipsometria para o MEH-PPV em solução de THF com concentração de $0,2mg/mL$, com excitação de $488nm$, polarizador vertical e placa de onda de $543nm$. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

Tabela 4.2.7 Grau de polarização, parâmetros da elipse de polarização e fator de assimetria para o MEH-PPV em solução de THF em função da concentração.

Concentr. (mg/mL)	P	$\chi(^{\circ})$	$\psi(^{\circ})$	$\pm b/a$	g	gráfico
0,00002	$0,28 \pm 0,02$	$-1,2 \pm 0,2$	$19,4 \pm 0,6$	$-0,021 \pm 0,004$	$0,06 \pm 0,02$	Figura A.2.9
0,0002	$0,25 \pm 0,02$	$-1,0 \pm 0,2$	$18,7 \pm 0,6$	$-0,018 \pm 0,004$	$0,06 \pm 0,02$	Figura A.2.10
0,002	$0,26 \pm 0,02$	$-1,0 \pm 0,2$	$18,9 \pm 0,6$	$-0,018 \pm 0,004$	$0,06 \pm 0,02$	Figura A.2.11
0,02	$0,25 \pm 0,02$	$0,0 \pm 0,2$	$15,9 \pm 0,6$	$0,000 \pm 0,004$	$0,00 \pm 0,02$	Figura A.2.12
0,2	$0,26 \pm 0,02$	$-0,9 \pm 0,2$	$15,5 \pm 0,6$	$-0,017 \pm 0,004$	$0,06 \pm 0,02$	Figura 4.2.12

Tabela 4.2.8 Parâmetros de Stokes para o MEH-PPV em solução de THF em função da concentração.

Concentração (mg/mL)	S0	S1/ S0	S2/ S0	S3/ S0	gráfico
0,00002	$163,2 \pm 0,2$	$-0,21 \pm 0,02$	$-0,17 \pm 0,02$	$-0,04 \pm 0,01$	Figura A.2.9
0,0002	$266,5 \pm 0,3$	$-0,20 \pm 0,02$	$-0,15 \pm 0,02$	$-0,04 \pm 0,01$	Figura A.2.10
0,002	$639,11 \pm 0,7$	$-0,20 \pm 0,02$	$-0,16 \pm 0,02$	$-0,04 \pm 0,01$	Figura A.2.11
0,02	1178 ± 1	$-0,22 \pm 0,02$	$-0,13 \pm 0,02$	$0,00 \pm 0,01$	Figura A.2.12
0,2	1697 ± 1	$-0,22 \pm 0,02$	$-0,13 \pm 0,02$	$-0,03 \pm 0,01$	Figura 4.2.12

Da tabela 4.2.7, construiu-se o gráfico da figura 4.2.13 e mais uma vez, verificou-se que mesmo para uma grande variação da concentração (variou a concentração em quatro ordens de grandeza) o grau de polarização e os parâmetros de Stokes permanecem praticamente inalterados. O que mostra que a concentração não tem influência nas medidas de elipsometria, ou seja, a polarização da luz emitida pela solução não é devido à formação de agregados e/ou interação polímero-polímero.

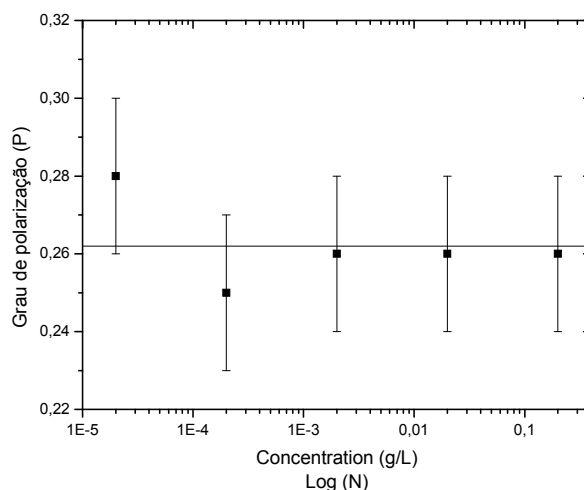


Figura 4.2.13 Grau de polarização P em função da concentração para o MEH-PPV em solução de THF. As amostras foram excitadas em 488nm e o sinal da elipsometria foi coletado em 543nm .

Nenhumas das hipóteses citadas anteriormente são responsáveis pelo efeito e nenhum tipo de alinhamento é responsável pela luz parcialmente polarizada emitida pelo MEH-PPV em solução. A fim de encontrar uma explicação, supomos que esse efeito é devido a dois processos. Primeiro a luz linearmente polarizada é absorvida apenas por moléculas que tem momento de dipolo, ou pelo menos uma de suas componentes, paralelo à polarização do feixe do laser de excitação. Após algum tempo, estas moléculas tendem a desalinhar, perdendo qualquer coerência entre elas. Entretanto, se o tempo entre a molécula absorver e emitir é mais rápido que o tempo de difusão molecular, excitando o sistema com um laser contínuo, somos capazes de criar um regime estacionário, que nos mostra, em média, uma luz parcialmente polarizada na direção do feixe do laser de excitação. Para testar esta hipótese, realizamos medidas de elipsometria do MEH-PPV dissolvido em nitrobenzeno. O nitrobenzeno foi escolhido como solvente, pois sua viscosidade ($1,823 \times 10^{-3} \text{Pa} \cdot \text{s}$) é da ordem de 4 vezes maior que a viscosidade do THF ($0,461 \times 10^{-3} \text{Pa} \cdot \text{s}$) [93]. Então, com o aumento da viscosidade do solvente deve aumentar o tempo de difusão molecular. Então, de acordo com nossa hipótese, isto deverá aumentar o grau da polarização da luz emitida pela solução. O resultado para a solução de MEH-PPV em nitrobenzeno na concentração de $0,2\text{g/L}$ é mostrado no gráfico da figura 4.2.14.

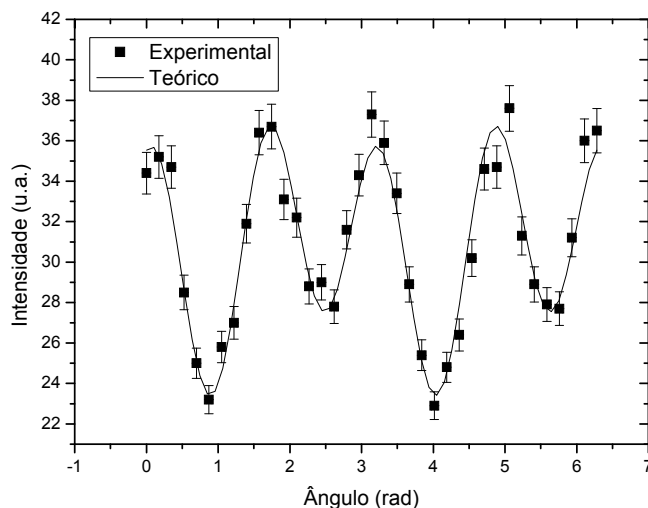


Figura 4.2.14 Medidas de elipsometria para o MEH-PPV em solução de nitrobenzeno com concentração de $0,2g/L$. A amostra foi excitada em $488nm$ e o sinal de elipsometria foi coletado em $543nm$. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

Para o MEH-PPV em solução de nitrobenzeno obtivemos um grau de polarização de 42%, ou seja, da ordem de 70% maior que grau de polarização para o MEH-PPV em solução de THF, o que vem a corroborar a última hipótese. Também foram realizados experimentos de elipsometria com o polímero dissolvido em um solvente formado por diferentes quantidades de nitrobenzeno e THF. Os gráficos para estas soluções são mostrados no apêndice A.A.2 (figuras A.2.13 à A.2.25) e o grau de polarização, os parâmetros da elipse de polarização, fator de assimetria e parâmetros de Stokes são mostrados nas tabelas 4.2.9 e 4.2.10, sendo que o gráfico de elipsometria para o MEH-PPV dissolvido em apenas THF é mostrado na figura 4.2.12. A figura 4.2.15 mostra o gráfico do grau de polarização em função da porcentagem de nitrobenzeno diluído em THF.

Tabela 4.2.9 Grau de polarização, parâmetros da elipse de polarização e fator de assimetria para o MEH-PPV em solução, em função da porcentagem de nitrobenzeno como solvente.

Porcentagem de nitrobenzeno do volume total (%)	P	$\chi(^{\circ})$	$\psi(^{\circ})$	$\pm b/a$	g	Figura
0	$0,26 \pm 0,02$	$-0,8 \pm 0,2$	6 ± 1	$-0,014 \pm 0,004$	$0,06 \pm 0,02$	Figura 4.2.12
2,4%	$0,31 \pm 0,02$	$-1,1 \pm 0,2$	7 ± 1	$-0,019 \pm 0,004$	$0,07 \pm 0,02$	Figura A.2.13
4,8%	$0,31 \pm 0,02$	$-1,1 \pm 0,2$	8 ± 1	$-0,020 \pm 0,004$	$0,08 \pm 0,02$	Figura A.2.14
7,0%	$0,35 \pm 0,02$	$-1,4 \pm 0,2$	7 ± 1	$-0,024 \pm 0,004$	$0,09 \pm 0,02$	Figura A.2.15
9,1%	$0,37 \pm 0,02$	$-1,4 \pm 0,4$	6 ± 2	$-0,024 \pm 0,006$	$0,09 \pm 0,03$	Figura A.2.16
11,1%	$0,35 \pm 0,02$	$-0,3 \pm 0,4$	5 ± 2	$-0,004 \pm 0,007$	$0,02 \pm 0,03$	Figura A.2.17
20,0%	$0,38 \pm 0,02$	$-1,9 \pm 0,2$	19 ± 1	$-0,033 \pm 0,004$	$0,10 \pm 0,02$	Figura A.2.18
33,3%	$0,39 \pm 0,02$	$-0,7 \pm 0,4$	6 ± 2	$-0,013 \pm 0,008$	$0,05 \pm 0,03$	Figura A.2.19
38,5%	$0,36 \pm 0,02$	$-0,4 \pm 0,5$	8 ± 2	$-0,007 \pm 0,008$	$0,03 \pm 0,03$	Figura A.2.20
42,9%	$0,41 \pm 0,02$	$-1,7 \pm 0,2$	18 ± 1	$-0,030 \pm 0,004$	$0,09 \pm 0,03$	Figura A.2.21
50,0%	$0,42 \pm 0,02$	$-1,1 \pm 0,6$	5 ± 3	$-0,02 \pm 0,01$	$0,07 \pm 0,05$	Figura A.2.22
66,7%	$0,40 \pm 0,02$	$-1,5 \pm 0,5$	20 ± 1	$-0,027 \pm 0,009$	$0,08 \pm 0,03$	Figura A.2.23
71,4%	$0,38 \pm 0,02$	$-1,4 \pm 0,2$	20 ± 1	$-0,025 \pm 0,007$	$0,08 \pm 0,02$	Figura A.2.24
80,0%	$0,41 \pm 0,02$	$-1,4 \pm 0,2$	21 ± 1	$-0,024 \pm 0,007$	$0,07 \pm 0,02$	Figura A.2.25
100%	$0,42 \pm 0,02$	$-2,3 \pm 0,4$	14 ± 1	$-0,041 \pm 0,007$	$0,14 \pm 0,03$	Figura 4.2.14

O gráfico da figura 4.2.15 mostra que P não aumenta linearmente com a porcentagem de nitrobenzeno. A explicação é a para a fotoluminescência do MEH-PPV em solução com a mistura de solventes, é devido ao nitrobenzeno ter uma constante dielétrica muito maior que o THF e o formando uma mistura não homogênea, contendo ilhas isoladas, sendo que o MEH-PPV é dissolvido preferencialmente em nitrobenzeno. Observamos que a saturação de P se dá, quando a quantidade de nitrobenzeno é por volta de 20%, tal como observado para a fotoluminescência, quando a forma de linha do espectro de emissão não sofre mais alteração. Desse modo, a contribuição para o grau de polarização vinda dos sítios contendo nitrobenzeno prevalece.

Tabela 4.2.10 Parâmetros de Stokes para o MEH-PPV em solução em função da porcentagem de nitrobenzeno presente como solvente.

Porcentagem de nitrobenzeno do volume total (%)	S0	S1/ S0	S2/ S0	S3/ S0	gráfico
0	1672 ± 2	- 0,26 ± 0,02	- 0,06 ± 0,02	- 0,03 ± 0,01	Figura 4.2.12
2,4%	464,8 ± 0,5	- 0,30 ± 0,02	- 0,07 ± 0,02	- 0,04 ± 0,01	Figura A.2.13
4,8%	300,5 ± 0,4	- 0,29 ± 0,02	- 0,08 ± 0,02	- 0,04 ± 0,01	Figura A.2.14
7,0%	72,9 ± 0,1	- 0,34 ± 0,02	- 0,08 ± 0,02	- 0,05 ± 0,01	Figura A.2.15
9,1%	64,9 ± 0,1	- 0,36 ± 0,03	- 0,08 ± 0,03	- 0,05 ± 0,02	Figura A.2.16
11,1%	85,6 ± 0,2	- 0,34 ± 0,03	- 0,06 ± 0,03	- 0,01 ± 0,02	Figura A.2.17
20,0%	505,3 ± 0,2	- 0,29 ± 0,02	- 0,23 ± 0,02	- 0,06 ± 0,02	Figura A.2.18
33,3%	80,2 ± 0,2	- 0,38 ± 0,03	- 0,08 ± 0,03	- 0,03 ± 0,02	Figura A.2.19
38,5%	193,2 ± 0,2	- 0,33 ± 0,03	- 0,24 ± 0,04	- 0,06 ± 0,01	Figura A.2.20
42,9%	59,7 ± 0,2	- 0,34 ± 0,03	- 0,10 ± 0,04	- 0,01 ± 0,02	Figura A.2.21
50,0%	32,7 ± 0,1	- 0,41 ± 0,05	- 0,07 ± 0,05	- 0,04 ± 0,02	Figura A.2.22
66,7%	59,4 ± 0,2	- 0,30 ± 0,04	- 0,25 ± 0,04	- 0,05 ± 0,02	Figura A.2.23
71,4%	86,1 ± 0,2	- 0,29 ± 0,03	- 0,24 ± 0,03	- 0,05 ± 0,01	Figura A.2.24
80,0%	98,3 ± 0,1	- 0,30 ± 0,03	- 0,27 ± 0,03	- 0,05 ± 0,01	Figura A.2.25
100%	52,1 ± 0,1	- 0,36 ± 0,03	- 0,19 ± 0,03	- 0,08 ± 0,02	Figura 4.2.14

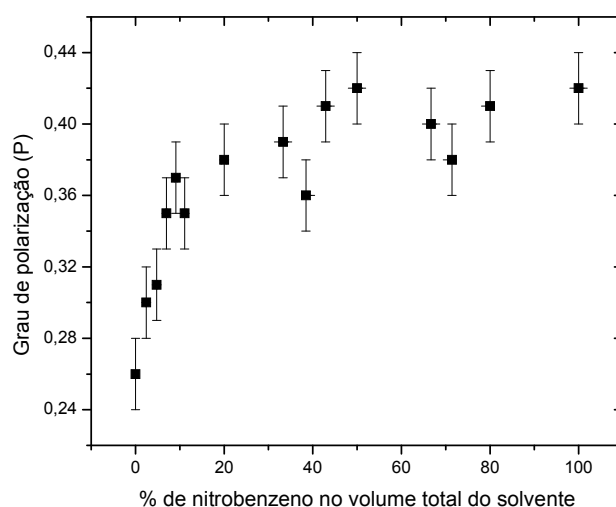


Figura 4.2.15 Grau de polarização em função da porcentagem de nitrobenzeno diluído em THF. A amostra foi excitada em 488nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 543nm .

A partir das tabelas 4.1.9 e 4.1.10, verificamos que o MEH-PPV emite com uma polarização linear como mostram os valores da elipticidade e , conseqüentemente, da razão $\pm b/a$ pequeno, na direção vertical em relação ao laboratório (mesma direção de polarização do laser de excitação), valores do parâmetro S_1 negativo. Além disso, verificamos que, tanto os valores do fator de assimetria (g), quanto os do parâmetro S_3 , são pequenos indicando praticamente uma ausência de emissão circular. Também verificamos que o valor do ângulo azimutal é pequeno, mostrando uma pequena rotação na elipse de rotação aleatória, isto se deve ao fato de que o sinal detectado é uma emissão média das moléculas em torno da direção de excitação, que pode ser corroborado pelos valores do parâmetro S_2 significativo em muitos casos. Verificamos, também, que as observações feitas neste parágrafo são válidas para todas as outras medidas realizadas anteriormente para a solução de MEH-PPV (tabelas 4.2.1 à 4.2.8).

Para reforçar a nossa última hipótese, realizamos medidas do MEH-PPV em solução excitando com luz não polarizada. Então de acordo com o nosso modelo, as moléculas deverão absorver em todas as direções e, conseqüentemente, a emissão também será em todas as direções, assim o grau de polarização da luz emitida deverá ser nula. De fato, nossas medidas confirmam isso, como mostram o gráfico da figura 4.2.16 e os dados das tabelas 4.2.11 e 4.2.12.

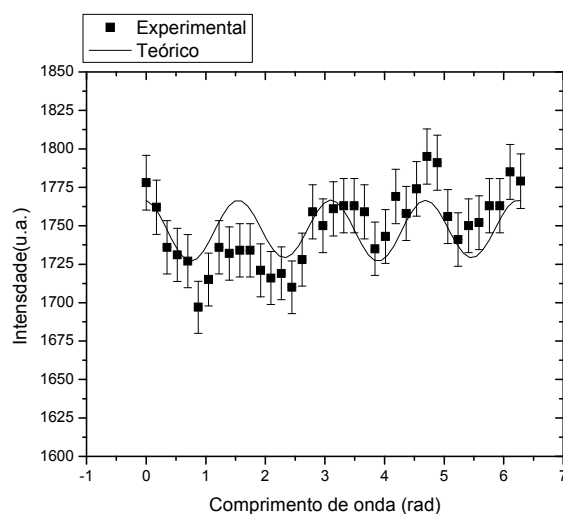


Figura 4.2.16 Medidas de elipsometria para o MEH-PPV em solução de THF, onde a amostra foi excitada com uma luz não polarizada. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

Tabela 4.2.11 Grau de polarização, parâmetros da elipse de polarização e fator de assimetria para o MEH-PPV em solução de THF, quando excitado com luz não polarizada

P	$\chi(^{\circ})$	$\psi(^{\circ})$	$\pm b/a$	g	gráfico
$0,02 \pm 0,02$	$0,0 \pm 0,2$	-4 ± 2	$0,000 \pm 0,03$	$0,00 \pm 0,01$	Figura 4.2.16

Tabela 4.2.12 Parâmetros de Stokes para o MEH-PPV em solução de THF, quando excitado com luz não polarizada.

S0	S1/ S0	S2/ S0	S3/ S0	Gráfico
3456 ± 3	$-0,02 \pm 0,02$	$0,00 \pm 0,01$	$0,00 \pm 0,01$	Figura 4.2.16

4.2.4 Conclusão

Neste capítulo, a técnica de elipsometria de emissão nos permitiu estudar os efeitos de solvatação de polímeros emissores de luz, bem como resolveu o problema experimental na determinação de parâmetros fotofísicos de amostras em soluções. Por exemplo, o grau de polarização da luz emitida independentemente do arranjo experimental, ou seja, componentes ópticos, grades de difração, etc.

O MEH-PPV em solução apresentou um resultado surpreendente, ao emitir luz parcialmente polarizada, uma vez que a solução é um meio isotrópico e homogêneo, fato este que foi corroborado pela absorção polarizada, que levava a esperar uma emissão não polarizada, ou com um grau de polarização muito baixo. Verificamos que este efeito não era causado por algum alinhamento induzido das moléculas de polímeros, como relatado anteriormente para filmes poliméricos [95,97]. Na verdade, o experimento variando a viscosidade do solvente, mostrou que o efeito é causado por um processo que envolve um regime estacionário, a absorção de luz polarizada pela molécula e reemissão da luz num tempo mais rápido que o tempo médio de difusão molecular. Este processo é necessário para garantir a coerência entre os emissores que causam a emissão polarizada. Além da difusão molecular, observamos também a partir de experimentos realizados com filmes *castings* que a transferência de energia é uma forma de perder a “coerência” entre os emissores prejudicando a emissão de luz polarizada. Fator importante, para a fabricação de componentes ópticos, como *displays* para relógios, calculadores, celulares, telas LCD de TV, etc.

4.3 O PPV

Neste capítulo estudaremos o efeito da concentração e do tamanho do contra-íon em filmes *casting* de PTHT. Veremos como a polarização da luz emitida por estes filmes varia com a concentração do sal, utilizando a elipsometria de emissão e excitação com luz linearmente polarizada. Mostraremos que a polarização da luz emitida está associada com os processos de difusão de éxcitons e/ou transferência de energia dependentes do contra-íon. Veremos também como esta polarização varia em função da temperatura de conversão térmica do PPV, mostrando, assim, como a elipsometria de emissão pode ser utilizada para estudar os processos de difusão de éxcitons e/ou transferência de energia e, conseqüentemente, determinar a concentração ideal de contra-íon em compósitos poliméricos.

4.3.1 O PTHT-DBS

4.3.1.1 Absorção

A figura 4.3.1-a mostra a absorção do precursor puro do PPV (PTHT) à temperatura ambiente, antes da conversão térmica. Os picos na região entre 200 e 300nm estão relacionados às transições $\pi-\pi^*$ dos grupos benzenos e tetrahidrotiofeno (THT), respectivamente, enquanto a banda em 320nm está relacionada à transição do estilbeno e a banda em 370nm às transições dos agregados de estilbenos [98-99]. Após o tratamento térmico a 100°C e a 200°C, verifica-se um alargamento na região do vermelho do espectro, como mostram as figuras 4.3.1-b e c, respectivamente, devido a um aumento no comprimento de conjugação do PPV [98].

A figura 4.3.2 mostra o espectro de absorção do filme de PTHT-DBS em função da porcentagem em massa de DBS acrescida ao PTHT, sem realizar a conversão térmica, até a proporção de 1 mol de PTHT para 4 mols de DBS (615% m:m). Verificamos que o espectro de absorção mantém a forma de linha do espectro de absorção do precursor puro (PTHT) até a concentração de 1 mol de PTHT para 3 mols de DBS (461% m:m). Para a 1 mol de PTHT para 4 mols de DBS (615% m:m), a forma da linha do espectro começa a sofrer alteração, veja figuras 4.3.1-a e 4.3.2. Verifica-se, também, desta figura uma maior definição nos picos relacionados às formas livres (320nm) e agregadas (360nm). Deve-se lembrar de que o DBS também absorve nesta região devido às transições $\pi-\pi^*$ do anel de benzeno.

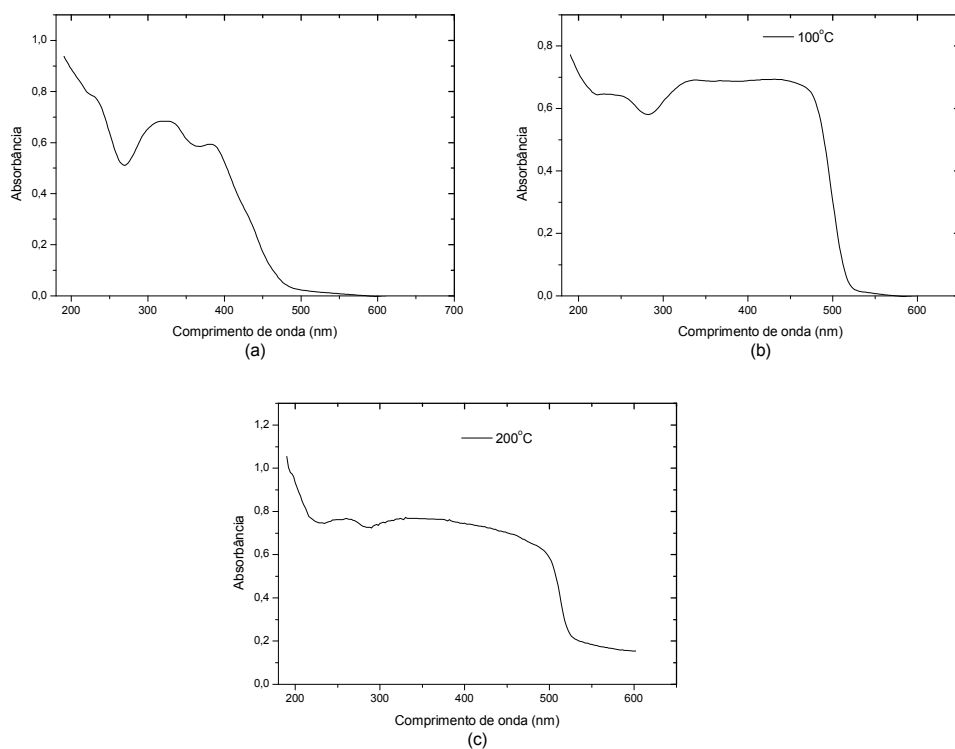


Figura 4.3.1 Espectro de absorção do PTHT, à temperatura ambiente antes da conversão térmica (a), convertido à temperatura de 100°C (b) e convertido à temperatura de 200°C (c).

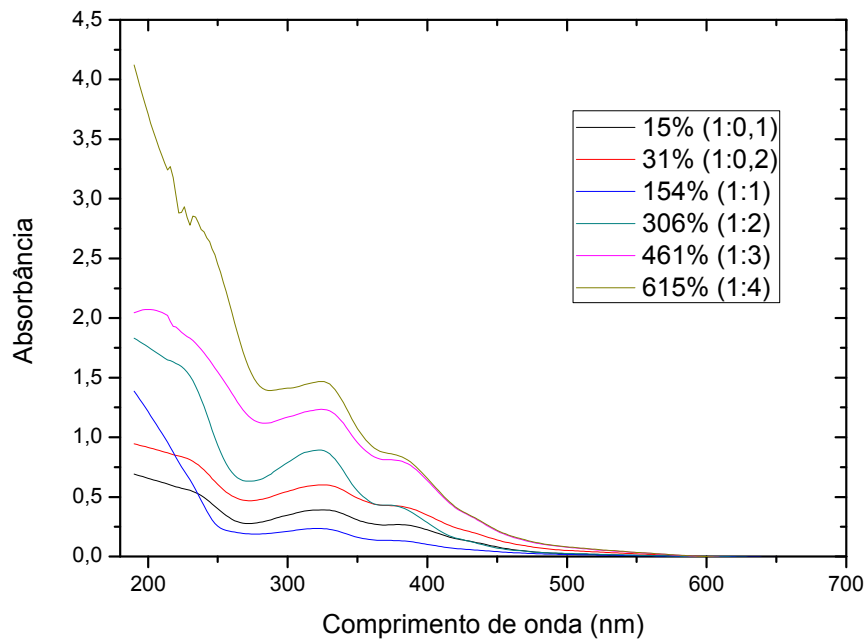


Figura 4.3.2 Espectro de absorção do PTHT-DBS em função da concentração de DBS, a proporção entre mols de PTHT e mols de DBS estão indicadas entre parênteses na frente das porcentagens de DBS.

Para adições de DBS superior a 615% (m:m), ou seja, superior a 1 mol de PTHT para 4 mols de DBS, (de 769% a 3076% m:m), o espectro de absorção fica menos definido, desaparecendo os picos em 320 e em 370nm, como mostra a figura 4.3.12. Tal fato pode ser devido à formação de agregados do DBS por ter uma concentração muito grande, uma vez que a forma do espectro de absorção tende para a do espectro de absorção do sal puro (DBS), mostrado na figura 4.3.4.

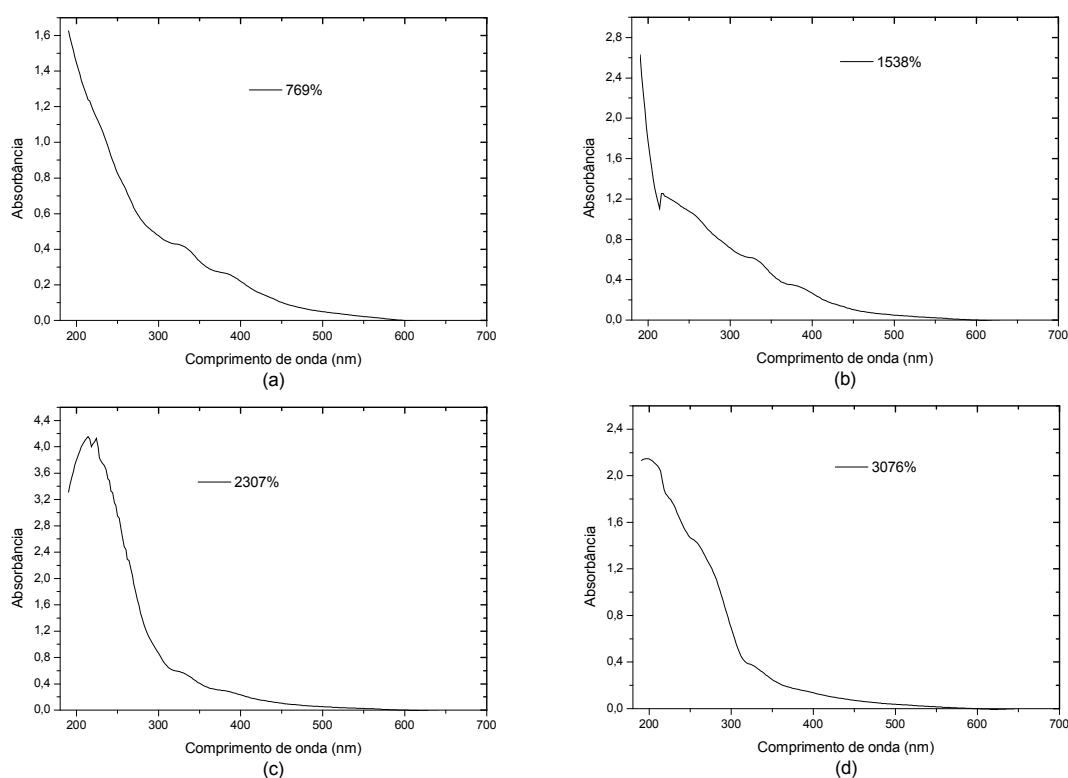


Figura 4.3.3 Espectros de absorção do PTHT-DBS, sem conversão térmica, para as quantidades de (a) 769% (1mol de PTHT para 5 mols de DBS), (b) 1538% (1mol de PTHT para 10 mols de DBS), (c) 2307% (1mol de PTHT para 15 mols de DBS) e (d) 3076% em massa de DBS (1mol de PTHT para 20 mols de DBS).

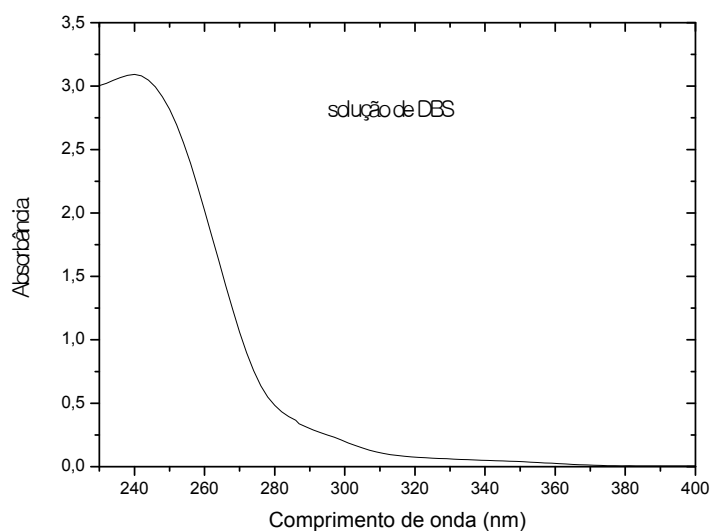


Figura 4.3.4 Espectro de absorção para a solução do sal puro (DBS)

A figura 4.3.5-a mostra o espectro de absorção dos filmes de PTHT-DBS com 15% e 31% em massa de DBS, para o caso onde foi feito o tratamento térmico a 100°C. Neste caso, verificamos que o espectro é praticamente o mesmo que do precursor do PPV (PTHT) sem acréscimo do sal (veja figura 4.3.1-b), isto se deve ao fato da quantidade de DBS ser pequena, não sendo, dessa forma, suficiente para promover a conversão do PPV. Entretanto, para as quantidades de 154% a 461% em massa de DBS, o espectro de absorção, mostrado na figura 4.3.5-b, mostra uma maior definição nos picos, podendo este efeito estar relacionado a mecanismos similares de solvatação [98]. Sendo que para a concentração de 615% de DBS acrescido em massa, ou seja, na proporção de 1 mol de PTHT para 4 mols de DBS, o espectro de absorção começa a alterar a forma de sua linha, como ocorrido antes da conversão. E para o caso das amostras com 769% a 3076% em massa de sal acrescido e tratadas a 100°C, como mostra a figura 4.3.6, novamente estes picos se tornam menos definidos e para altas concentrações de sal o espectro de absorção tende para a absorção do sal puro (DBS). Este fato se deve, como foi dito anteriormente, provavelmente à formação de agregados à maior contribuição do sal para a absorção.

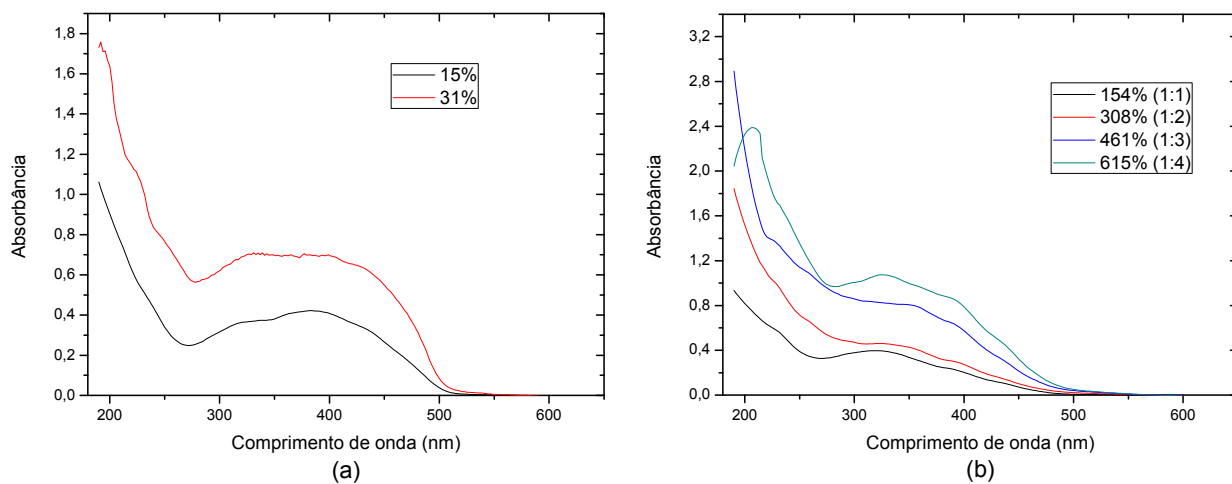


Figura 4.3.5 Espectros de absorção do PTHT-DBS, tratado termicamente a 100°C, com (a) 15% e 31% e (b) 154% a 615% em massa de DBS, a proporção entre mols de PTHT e mols de DBS estão indicadas dentro dos parênteses, respectivamente.

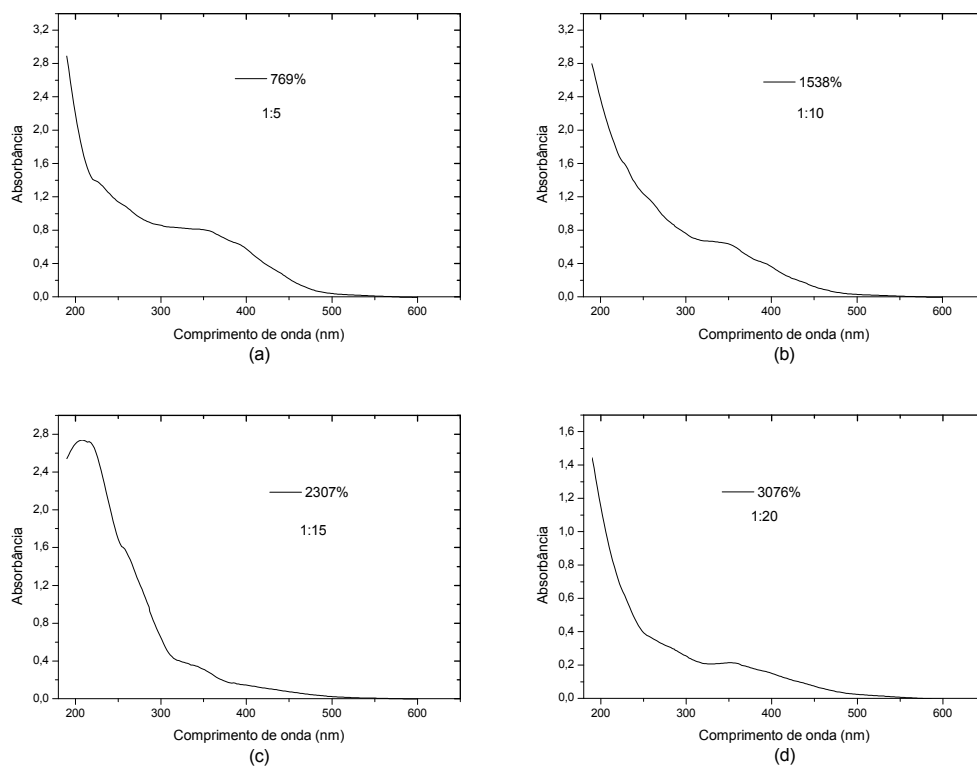


Figura 4.3.6 Espectros de absorção do PTHT-DBS, tratado termicamente a 100°C, com (a) 769%, (b) 1538%, (c) 2307% e (d) 3076% em massa de DBS acrescido, a proporção entre mols de PTHT e mols de DBS estão indicadas abaixo das porcentagens.

Para o caso das amostras após a conversão térmica a 200°C, verificamos que os espectros de absorção perdem essa definição dos picos em 320 e em 370nm, como se pode ver das figuras 4.3.7 e 4.3.8 isto se deve a um alargamento da banda de absorção, tornando o espectro mais complexo e o efeito de separação não é mais notado [98].

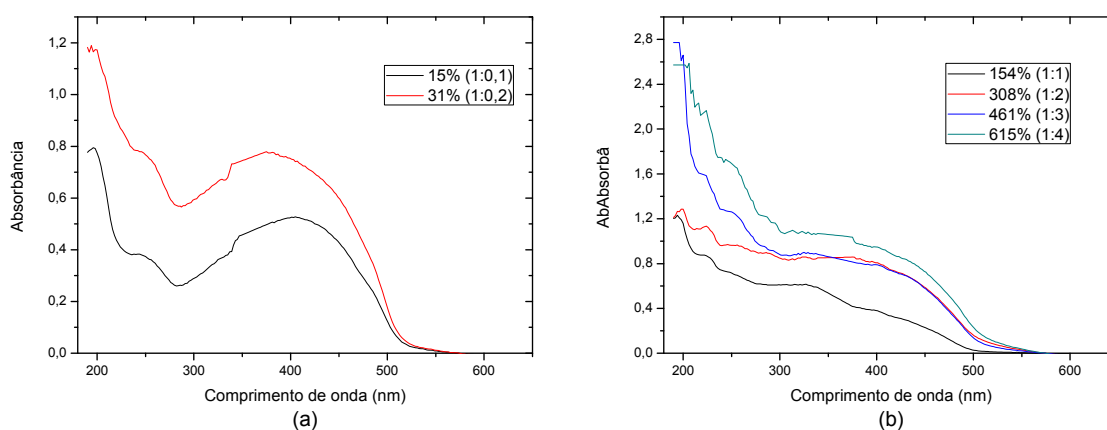


Figura 4.3.7 Espectros de absorção do PTHT-DBS convertido a 200°C em função da concentração de DBS para as quantidades de (a) 15% e 31% e (b) de 154% a 615% em massa de DBS, a proporção entre mols de PTHT e mols de DBS estão indicadas dentro dos parênteses, respectivamente.

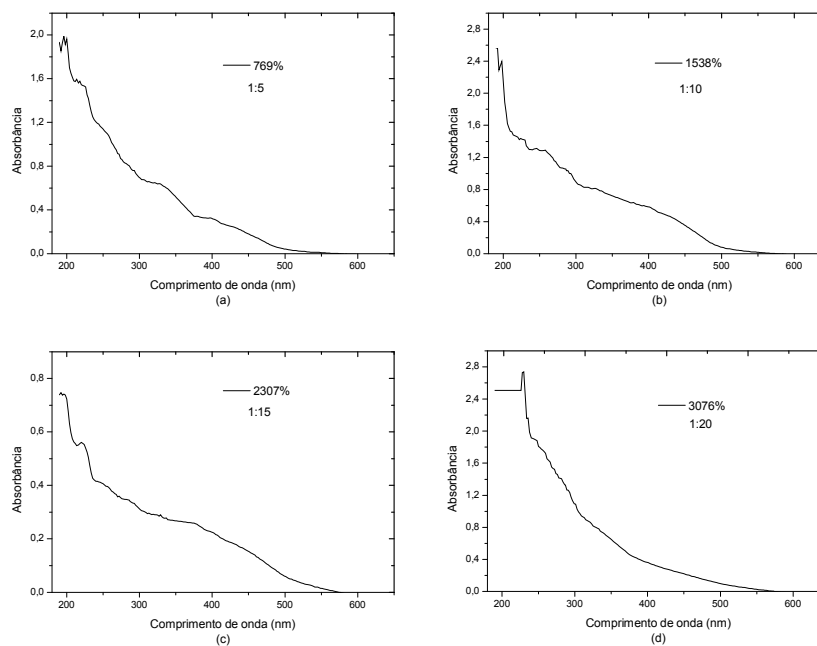


Figura 4.3.8 Espectros de absorção do PTHT-DBS convertido a 200°C em função da concentração de DBS para as quantidades de (a) 769%, (b) 1538%, (c) 2307% e (d) 3076% em massa de DBS.

Verificamos, ainda, que para baixas concentrações de DBS (figura 4.3.7-a), o espectro de absorção é semelhante ao espectro do precursor do PPV puro (PTHT) convertido a 200°C (figura 4.3.1-c), mostrando que a quantidade de sal ainda é pequena e predomina a absorção do PTHT. E que para altas concentrações de DBS (figura 4.3.8) o espectro de absorção tende para a absorção do DBS puro. Neste caso a quantidade de sal é muito alta e a absorção deste predomina.

Também foram realizadas medidas de absorção polarizada, como foi descrito na seção 3.2.2, para os filmes de PPV não convertido, convertido a 100°C e a 200°C. As figuras 4.3.9 à 4.3.11 mostram os espectros de absorção polarizada para o PTHT e para o PTHT-DBS para várias concentrações diferentes de DBS. Na figura 4.3.9 temos a absorção polarizada para a amostra sem submeter ao tratamento térmico. A figura 4.3.10 mostra a absorção polarizada após o tratamento térmico a 100°C. A figura 4.3.11 mostra a absorção polarizada após a conversão térmica a 200°C. Verificamos que, para todas as amostras submetidas ou não à conversão térmica, não há diferença para a absorção quando o polarizador está na horizontal ou na vertical em relação ao referencial do laboratório, indicando que as moléculas absorvem igualmente em qualquer direção. Desta maneira, não há um ordenamento molecular, como era de se esperar para um filme desordenado produzido pela técnica *casting*, já que este tem uma distribuição aleatória de cadeias poliméricas no plano do filme.

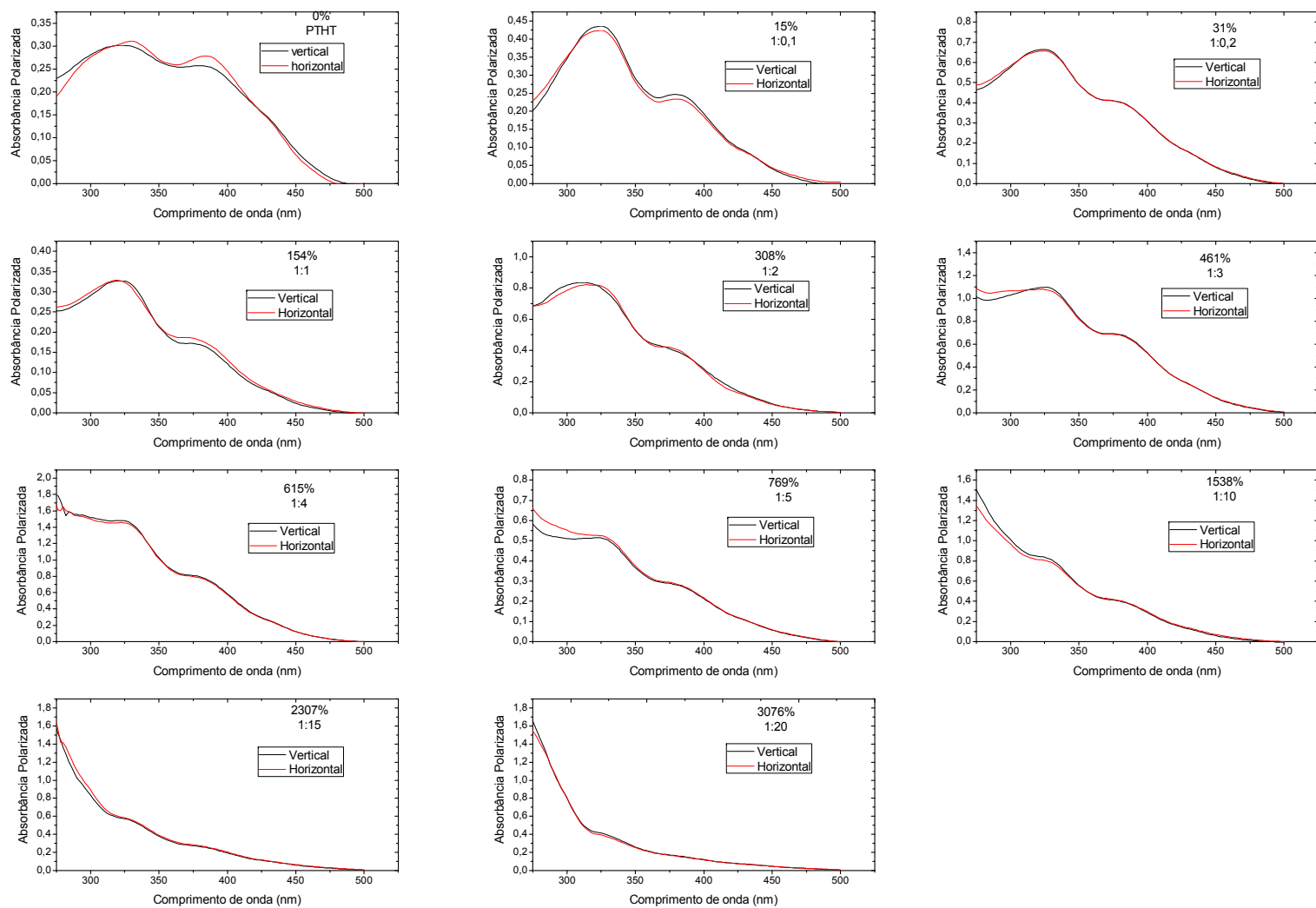


Figura 4.3.9 Espectros de absorção polarizada para o PTHT-DBS não convertido para diferentes adições de DBS, a porcentagem da adição do sal em massa está indicada em cada gráfico e abaixo da porcentagem está indicado a relação de mols de PTHT para mols de DBS, respectivamente.

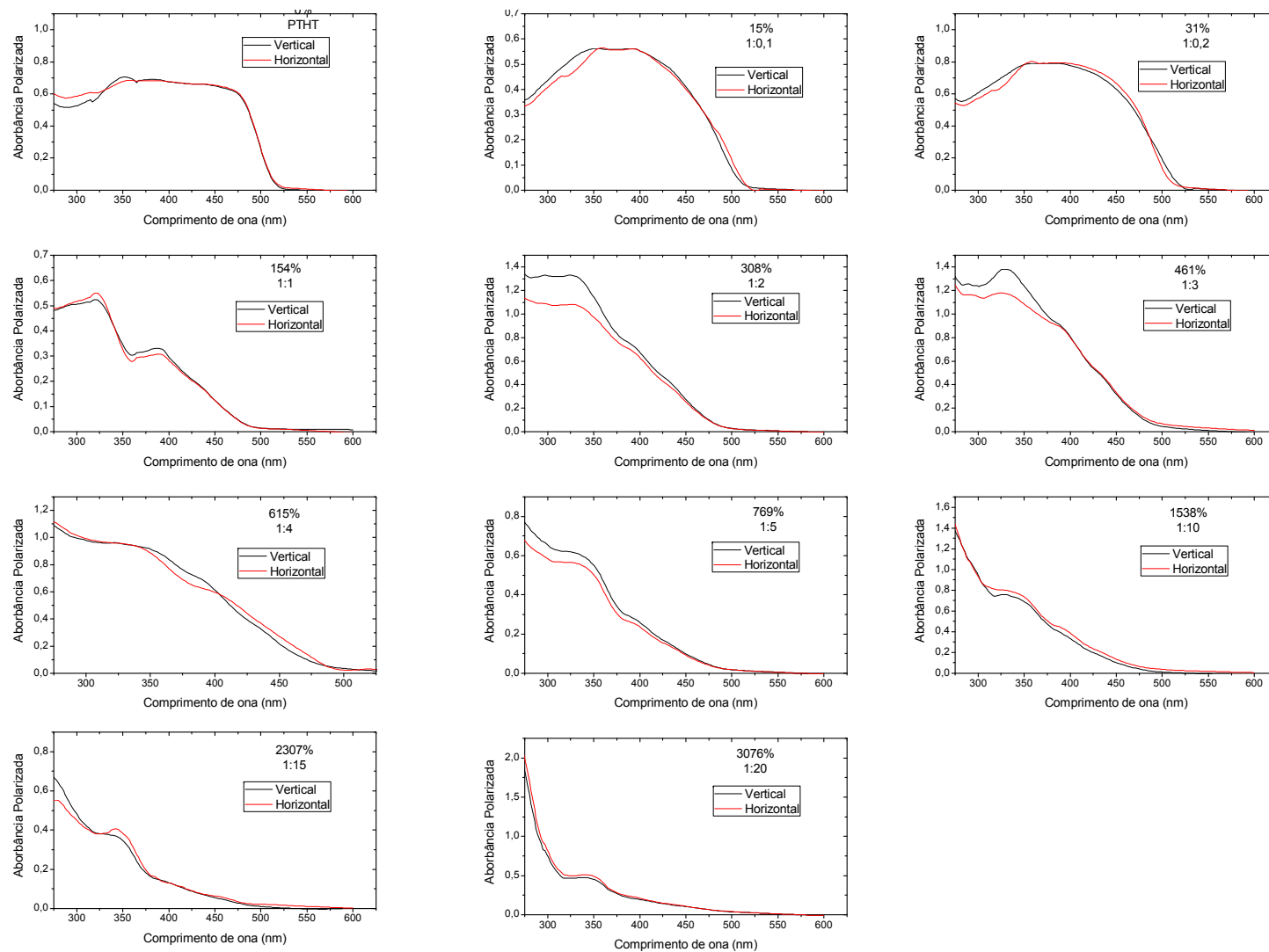


Figura 4.3.10 Espectros de absorção polarizada para o PTHT-DBS convertido a 100°C para diferentes adições de DBS, a porcentagem da adição do sal em massa está indicada em cada gráfico e abaixo da porcentagem está indicado a relação de mols de PTHT para mols de DBS, respectivamente.

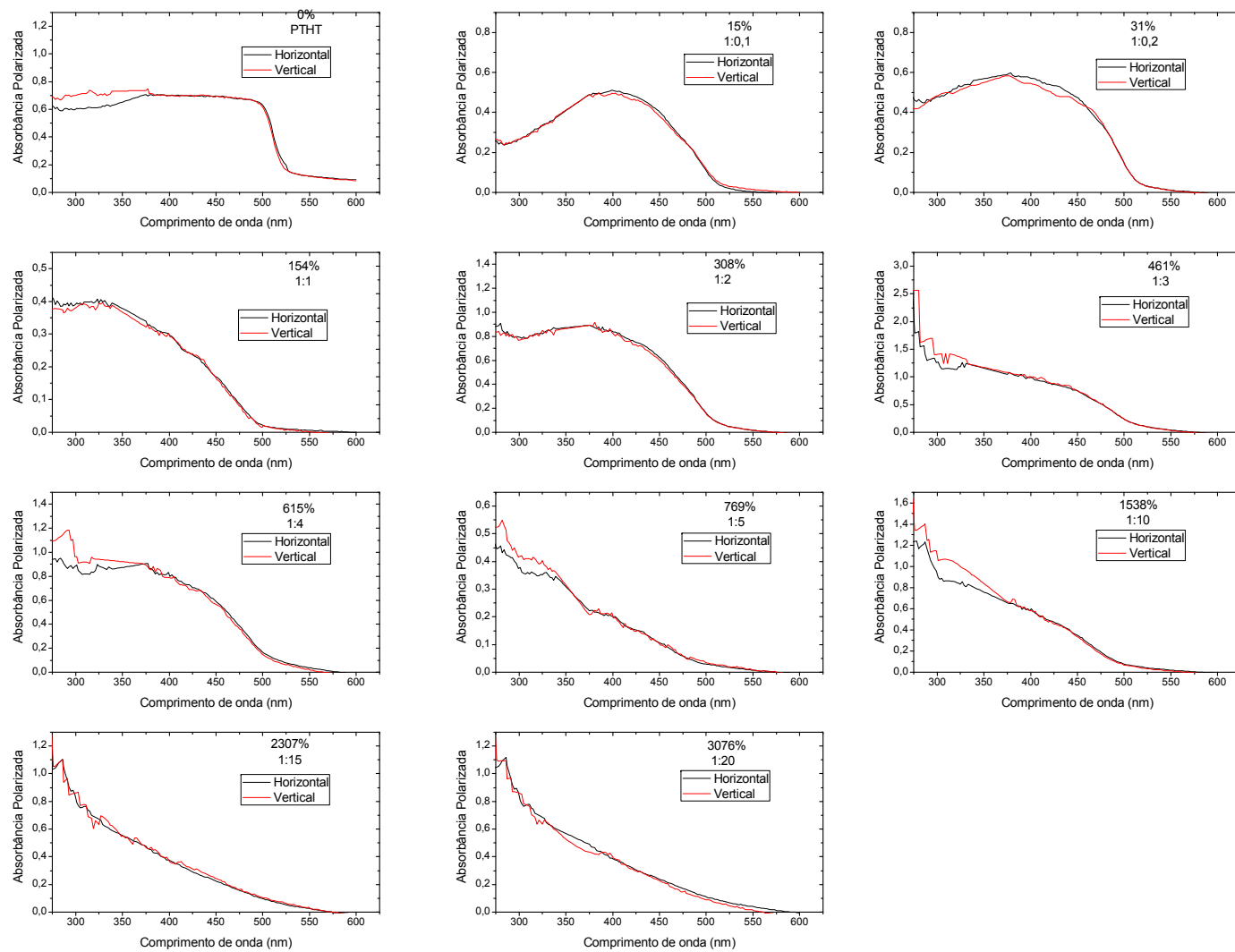


Figura 4.3.11 Espectros de absorção polarizada para o PTHT-DBS convertido a 200°C para diferentes adições de DBS, a porcentagem da adição do sal em massa está indicada em cada gráfico e abaixo da porcentagem está indicado a relação de mols de PTHT para mols de DBS, respectivamente.

4.3.1.2 *Fotoluminescência*

Na figura 4.3.12 mostramos o espectro de fotoluminescência normalizada do PTHT comparada a do PTHT-DBS, antes de realizar a conversão térmica, para diferentes percentuais em massa de DBS que foi acrescentado ao PTHT. Verificamos que até para a porcentagem de 461% em massa de DBS, ou seja, para a proporção de 1 mol de DBS para 3 mols de PTHT, praticamente não há alteração no espectro de PL. Entretanto, a partir de 615% em massa (1 mol de PTHT para 4 mols de DBS) de DBS começa haver um alargamento na região do vermelho. Este resultado pode ser confirmado também pelo centro de massa espectral para os espectros da PL (ver tabela 4.3.1), calculado a partir da equação (4.1.1). Verificou-se, também, que este começa aumentar para a porcentagem de 615% em massa de DBS. Este deslocamento deve-se à formação de agregados [92], tal como foi visto para a absorção. Da figura 4.3.12 verificamos, também, que o espectro da PL apresenta uma melhor definição quando comparado com o da absorção. Isto se deve ao fato de que as transições radiativas do PPV ocorrem, preferencialmente, em segmentos com maior comprimento de conjugação e menor dispersão de energia [72,98].

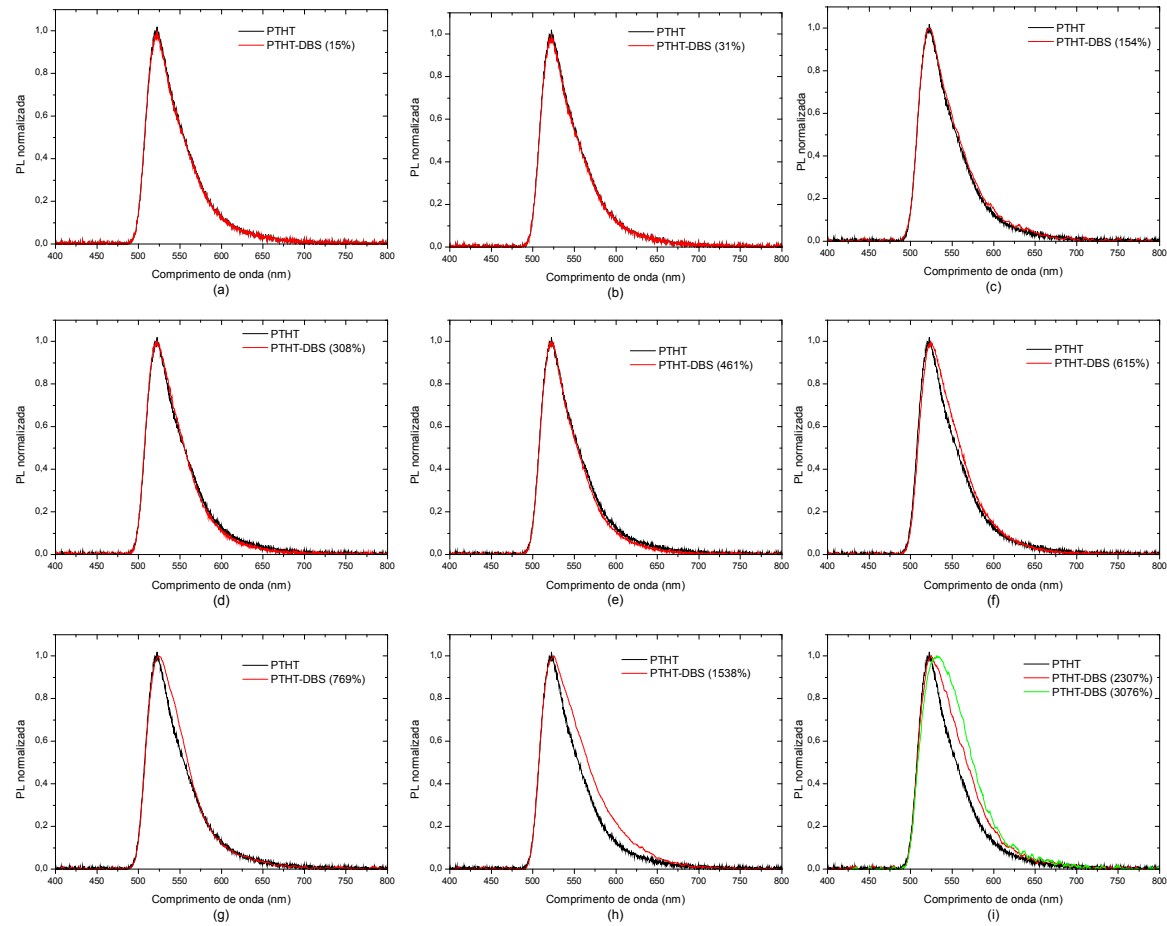


Figura 4.3.12 PL normalizada do PTHT e do PTHT-DBS não convertido, nos gráficos (a) à (i) compara a PL do PTHT-DBS com a do PTHT, em função da porcentagem em massa de DBS (valor que está na legenda dentro dos parênteses).

Tabela 4.3.1 Centro de massa espectral da fotoluminescência, calculado através da equação (4.1.1), para o PTHT-DBS não convertido em função da porcentagem em massa de DBS que é acrescentado ou do número de mols de DBS para 1 mol de PTHT.

Porcentagem em massa de DBS que foi acrescentado	nº de mols de DBS para 1 mol de PTHT	λ_{CM} (nm)
0%	0	546 ± 1
15%	0,1	546 ± 1
31%	0,2	545 ± 1
154%	1	546 ± 1
308%	2	544 ± 1
461%	3	544 ± 1
615%	4	547 ± 1
769%	5	548 ± 1
1538%	10	552 ± 1
2307%	15	553 ± 1
3076%	20	557 ± 1

A figura 4.3.13 mostra o espectro de fotoluminescência para o PPV com conversão térmica a 100°C, para várias concentrações de DBS. Assim como foi visto para o PTHT-DBS não convertido, verificamos que para o PPV convertido a 100°C, que os espectros de PL não sofrem alteração para adição do sal DBS até a quantidade de 461% em massa. E a partir de 615% em massa de DBS começa a haver um alargamento e um deslocamento para o vermelho do espectro da PL, fato este confirmado pelo cálculo do centro de massa espectral (tabela 4.3.2), corroborando a hipótese de formação de agregados a partir desta concentração.

Comparando os valores do centro de massa espectral para a PL dos filmes de PPV convertido a 100°C (tabela 4.3.2) com as amostras não convertidas (tabela 4.3.1), verificamos um deslocamento para o vermelho para os filmes de PPV convertidos a 100°C em relação aos não convertidos. Isto se deve ao fato de um aumento no grau de conjugação das cadeias, com uma eliminação maior do grupo tetrahidrotiofeno após o tratamento térmico [72,100].

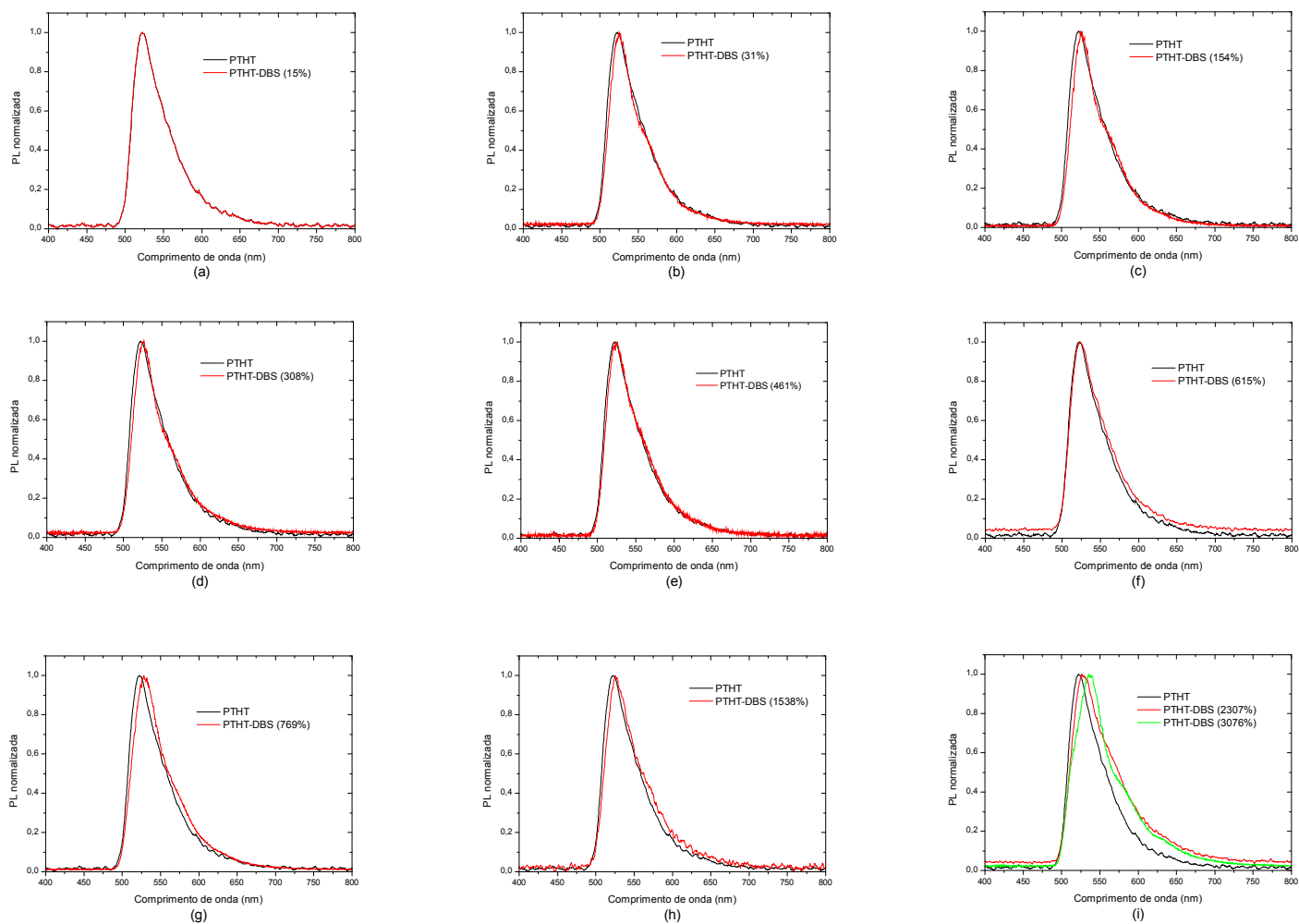


Figura 4.3.13 Fotoluminescência normalizada do PTHT e do PTHT-DBS convertido a 100°C, nos gráficos (a) à (i) compara a PL do PTHT-DBS com a do PTHT, em função da porcentagem em massa de DBS (valor que está na legenda dentro dos parênteses).

Tabela 4.3.2 Centro de massa espectral da fotoluminescência, calcular através da equação (4.1.1), para o PTHT-DBS convertido a 100°C em função da porcentagem em massa de DBS que é acrescentado ou do número de mols de DBS para 1 mol de PTHT.

Porcentagem em massa de DBS que foi acrescentado	n° de mols de DBS para 1 mol de PTHT	λ_{CM} (nm)
0%	0	546 ± 1
15%	0,1	547 ± 1
31%	0,2	547 ± 1
154%	1	550 ± 1
308%	2	551 ± 1
461%	3	550 ± 1
615%	4	551 ± 1
769%	5	553 ± 1
1538%	10	552 ± 1
2307%	15	559 ± 1
3076%	20	561 ± 1

A figura 4.3.14 mostra os espectros de PL para o PTHT e o PTHT-DBS convertido a 200°C para diferentes quantidades de DBS acrescentado. Neste caso, verificamos que o maior deslocamento para o vermelho é para o precursor puro (PTHT), como podemos verificar através do centro de massa espectral para a PL (tabela 4.3.3). Para a conversão a 200°C, ocorre um deslocamento para o azul com o acréscimo de DBS até a quantidade de 461% em massa de DBS. Para concentrações maiores ocorre novamente o deslocamento do espectro para o vermelho. Por um lado a adição de DBS favorece a formação de espécies desagregadas, deslocando o centro de massa espectral para o azul, por outro lado, para altas concentrações de DBS deve começar, novamente, a formação de agregados, deslocando o centro de massa espectral para o vermelho. Além disso, temos dois outros fatores que influenciam o comportamento da fotoluminescência. Primeiro, a conversão térmica que desloca o espectro da PL para o vermelho, pois a temperatura está próxima da temperatura vítrea (T_g) do PPV, onde as cadeias têm mais graus de liberdade, que facilitam estados conformacionais adequados para a agregação [98]. Segundo, na conversão térmica a 200°C pode aparecer defeitos estruturais como, por exemplo, a oxidação do sal, deslocando o espectro para o azul.

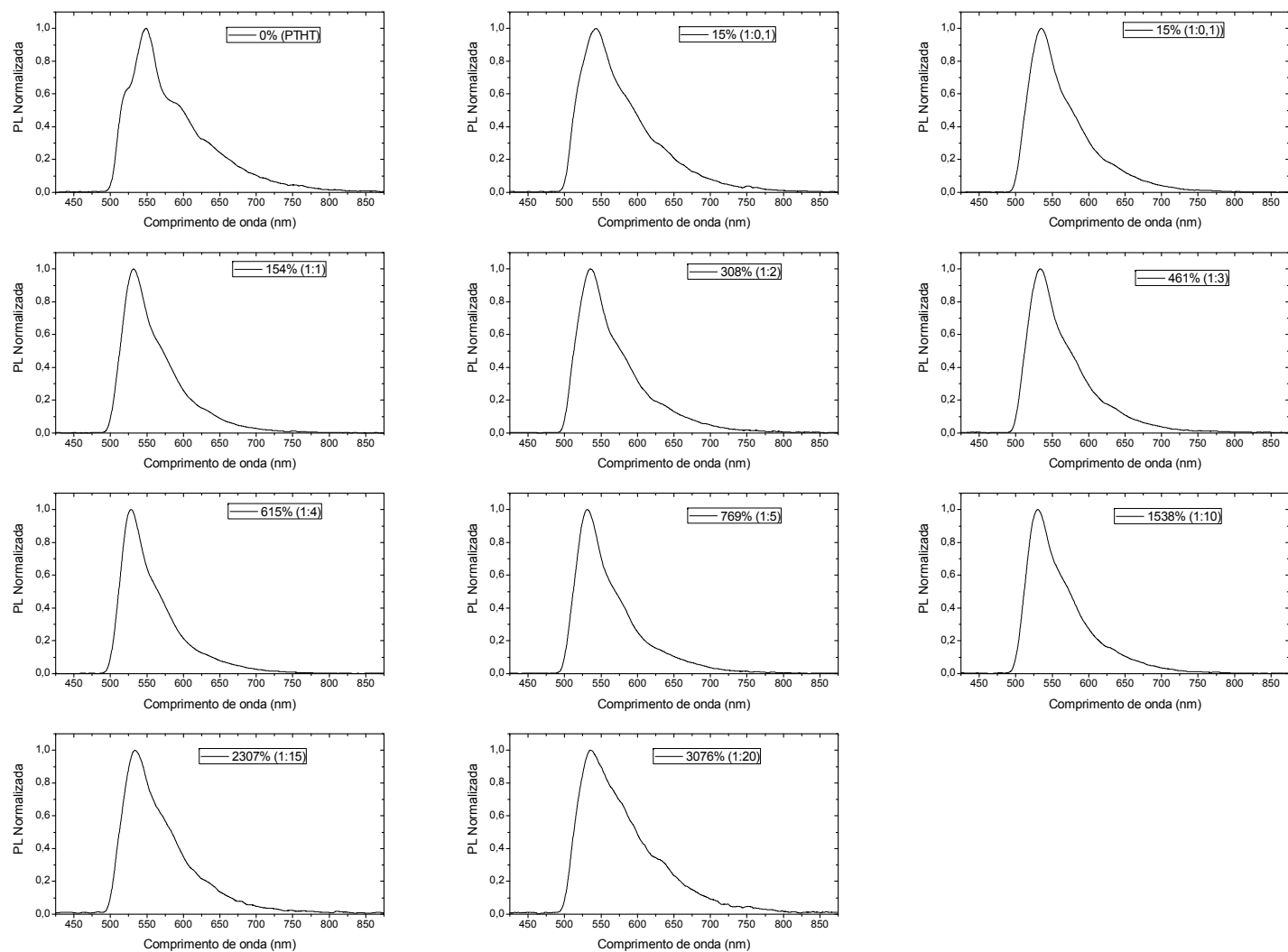


Figura 4.3.14 Espectros da PL do PPV após a conversão térmica a 200°C para diferentes concentração de DBS, a porcentagem em massa de DBS está indicada em cada gráfico e a proporção que se encontra entre parênteses na frente das porcentagens indica o número de mols de PTHT e DBS, respectivamente.

Tabela 4.3.3 Centro de massa espectral da fotoluminescência, calcular através da equação (4.1.1), para o PTHT-DBS convertido a 200°C em função da porcentagem em massa de DBS que é acrescentado ou do número de mols de DBS para 1 mol de PTHT.

Porcentagem em massa de DBS que foi acrescentado	n° de mols de DBS para 1 mol de PTHT	λ_{CM} (nm)
0%	0	577 ± 1
15%	0,1	572 ± 1
31%	0,2	564 ± 1
154%	1	559 ± 1
308%	2	562 ± 1
461%	3	553 ± 1
615%	4	557 ± 1
769%	5	558 ± 1
1538%	10	558 ± 1
2307%	15	557 ± 1
3076%	20	567 ± 1

4.3.1.3 A Elipsometria de Emissão

A fim de obter uma caracterização mais completa a respeito da luz emitida pelo PPV, assim como verificar o estado de polarização da luz emitida, foram realizadas medidas de elipsometria de emissão conforme descrito na seção 3.2.3 do capítulo de materiais e métodos. A figura 4.3.15 mostra o resultado de elipsometria de emissão para o PTHT-DBS não convertido, no qual foi acrescentado 461% de DBS em massa, ou seja, na proporção de 1 mol de PTHT para 3 mols de DBS, com excitação com polarização linear e circular. A excitação circular foi realizada conforme o descrito na seção 3.2.4. As figuras A.3.1 à A.3.10 mostram os resultados de elipsometria para outras concentrações. As tabelas 4.3.4 e 4.3.5 mostram o grau de polarização e os parâmetros da elipse de polarização e de Stokes para o PTHT-DBS não convertido para várias concentrações de DBS. Verificamos um aumento do grau de polarização da luz emitida, para

excitação com polarização linear até cerca de 461% em massa de DBS (ou seja, 1 mol de PTHT para 3 mols de DBS), veja a figura 4.3.16. Novamente, temos um resultado inesperado para filmes *casting*, uma emissão parcialmente polarizada linear. Neste caso, quando excitamos a amostra com luz polarizada linearmente vertical (laser de Ar^+), verificamos que a amostra emite na mesma direção, verificado pelo sinal negativo de S_1 (veja tabela 4.3.5), e quando excitamos com luz circularmente polarizada (procedimento descrito na seção 3.2.4) verificamos uma emissão não polarizada. Os gráficos das figuras 4.3.15-b e A.3.1 à A.3.10 demonstram este fato e nos leva a descartar algum tipo de anisotropia do filme, fato este também corroborado pela absorção polarizada (figuras 4.3.9 à 4.3.11). Além disso, verificamos uma dependência do grau de polarização com a concentração do sal (DBS), veja tabela 4.3.4. Anteriormente, na seção 4.2, verificamos uma emissão linearmente polarizada para o MEH-PPV em solução [86], estando essa polarização relacionada ao tempo de absorção e emissão ser mais rápida do que a difusão molecular ou processos de transferência de energia intermolecular. Entretanto, para filmes no estado sólido não há volume livre para difusão molecular, que nos leva a descartar esta hipótese.

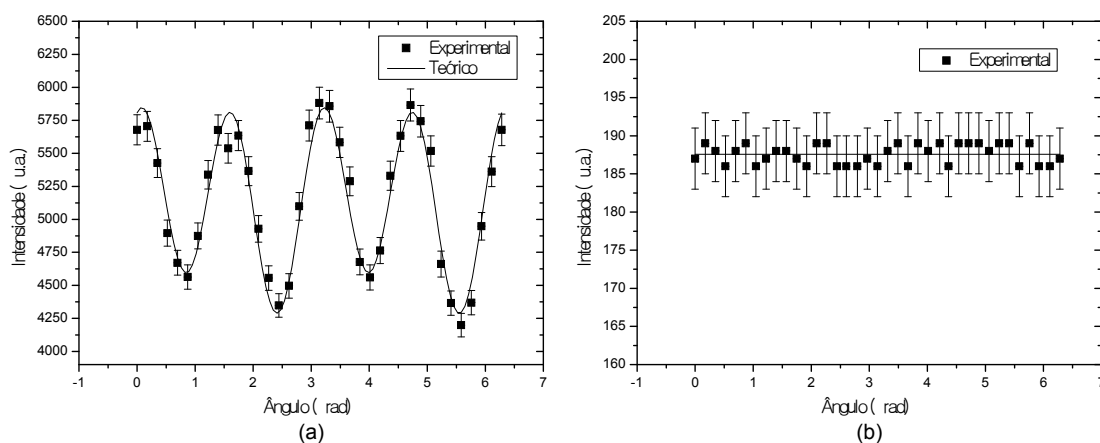


Figura 4.3.15 Medidas de elipsometria para o PTHT-DBS não convertido, com a concentração de 1mol de PTHT para 3 mols de DBS, ou seja, com o acréscimo de 461% de DBS em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

Tabela 4.3.4 Grau de polarização, parâmetros da elipse de polarização e fator de assimetria para o PTHT-DBS não convertido, excitado com luz polarizada linearmente vertical, para diferentes quantidades de DBS. Valores obtidos a partir das equações (2.3.4) e (2.4.3) à (2.4.7) e dos gráficos das figuras citadas na tabela.

Porcentagem em massa de DBS que foi acrescido	n° de mols de DBS para 1 mol de PTHT	P	$\chi(^{\circ})$	$\psi(^{\circ})$	$\pm b/a$	g	Figura
0%	0	$0,09 \pm 0,02$	$0,4 \pm 0,2$	5 ± 3	$0,007 \pm 0,003$	$-0,03 \pm 0,02$	Figura A.3.1
15%	0,1	$0,17 \pm 0,02$	$0,7 \pm 0,2$	$2,9 \pm 0,8$	$0,013 \pm 0,002$	$-0,05 \pm 0,01$	Figura A.3.2
31%	0,2	$0,20 \pm 0,02$	$0,4 \pm 0,3$	9 ± 2	$0,008 \pm 0,004$	$-0,03 \pm 0,02$	Figura A.3.3
154%	1	$0,23 \pm 0,02$	$0,4 \pm 0,2$	23 ± 1	$0,007 \pm 0,002$	$-0,05 \pm 0,01$	Figura A.3.4
308%	2	$0,33 \pm 0,02$	$1,4 \pm 0,2$	$0,4 \pm 0,7$	$0,025 \pm 0,002$	$-0,09 \pm 0,01$	Figura A.3.5
461%	3	$0,31 \pm 0,03$	$0,9 \pm 0,3$	7 ± 2	$0,017 \pm 0,006$	$-0,07 \pm 0,02$	Figura A.3.6
615%	4	$0,31 \pm 0,02$	$0,9 \pm 0,2$	$9,2 \pm 0,7$	$0,015 \pm 0,003$	$-0,06 \pm 0,01$	Figura 4.3.15-a
769%	5	$0,25 \pm 0,02$	$0,3 \pm 0,2$	9 ± 1	$0,005 \pm 0,004$	$-0,02 \pm 0,02$	Figura A.3.7
1538%	10	$0,17 \pm 0,03$	$0,3 \pm 0,2$	9 ± 1	$0,005 \pm 0,003$	$-0,02 \pm 0,02$	Figura A.3.8
2307%	15	$0,13 \pm 0,03$	$0,4 \pm 0,2$	6 ± 2	$0,006 \pm 0,003$	$-0,03 \pm 0,01$	Figura A.3.9
3076%	20	$0,17 \pm 0,03$	$0,7 \pm 0,3$	6 ± 3	$0,011 \pm 0,005$	$-0,04 \pm 0,02$	Figura A.3.10

Tabela 4.3.5 Parâmetros de Stokes para o PTHT-DBS não convertido, excitado com luz polarizada linearmente vertical, para diferentes quantidades de DBS. Valores obtidos a partir das equações (2.3.4) e (2.4.3) à (2.4.7) e dos gráficos das figuras citadas na tabela.

Porcentagem em massa de DBS que foi acrescido	n° de mols de DBS para 1 mol de PTHT	S_1/S_0	S_2/S_0	S_3/S_0	Figura
0%	0	$-0,09 \pm 0,01$	$-0,02 \pm 0,01$	$0,01 \pm 0,01$	Figura A.3.1
15%	0,1	$-0,16 \pm 0,01$	$-0,02 \pm 0,01$	$0,03 \pm 0,01$	Figura A.3.2
31%	0,2	$-0,19 \pm 0,02$	$-0,06 \pm 0,02$	$0,01 \pm 0,01$	Figura A.3.3
154%	1	$-0,16 \pm 0,01$	$-0,17 \pm 0,01$	$0,01 \pm 0,01$	Figura A.3.4
308%	2	$-0,33 \pm 0,01$	$0,00 \pm 0,01$	$0,05 \pm 0,01$	Figura A.3.5
461%	3	$-0,30 \pm 0,01$	$-0,07 \pm 0,03$	$0,03 \pm 0,01$	Figura A.3.6
615%	4	$-0,29 \pm 0,01$	$-0,09 \pm 0,01$	$0,03 \pm 0,01$	Figura 4.3.15-a
769%	1:5	$-0,24 \pm 0,02$	$-0,07 \pm 0,02$	$0,01 \pm 0,01$	Figura A.3.7
1538%	10	$-0,16 \pm 0,03$	$-0,05 \pm 0,03$	$0,01 \pm 0,01$	Figura A.3.8
2307%	15	$-0,13 \pm 0,03$	$-0,05 \pm 0,03$	$0,01 \pm 0,01$	Figura A.3.9
3076%	20	$-0,17 \pm 0,03$	$-0,03 \pm 0,03$	$0,02 \pm 0,01$	Figura A.3.10

Desse modo, o que poderia explicar essa emissão polarizada, quando a amostra é excitada com luz polarizada linearmente, seriam os processos de transferência de energia e/ou difusão de éxcitons entre as cadeias poliméricas. Isto explica a emissão polarizada verticalmente, como mostra o valor de S_1 negativo (veja tabela 4.3.5), na mesma direção do laser, e não polarizada ao excitarmos a amostra com luz circular. Essa difusão de éxcitons e/ou transferência de energia depende da interação polímero-polímero. Alterando a concentração do sal, alteramos o espaçamento entre as cadeias poliméricas e, conseqüentemente, a difusão de éxcitons e/ou processos de transferência de energia, aumentando, assim, a emissão linearmente polarizada [101]. Através da tabela 4.3.4 e do gráfico da figura 4.3.16, verificamos que, para o filme de PTHT-DBS não convertido, o grau de polarização aumenta com o aumento da concentração do sal, tendo um valor máximo para a concentração em torno de 461% em massa de DBS (ou seja, de 1 mol de PTHT para 3 mols de DBS). Para concentrações maiores o grau de polarização começa a diminuir. Este fato corrobora a hipótese de formação de agregados para o

PTHT-DBS não convertido, que foi visto na absorção e na fotoluminescência para as mesmas concentrações.

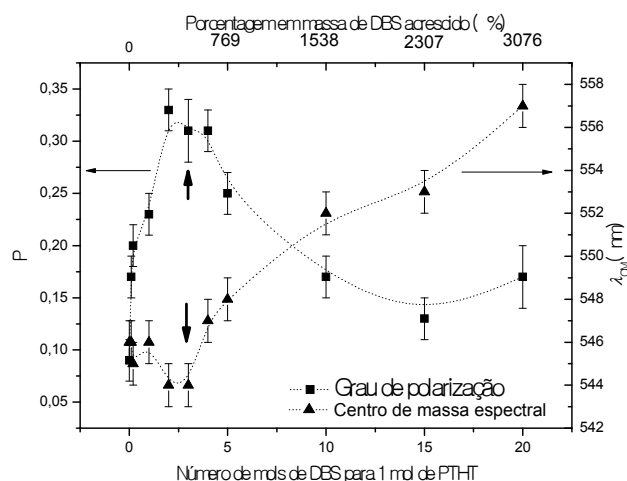


Figura 4.3.16 Grau de polarização e centro de massa espectral da fotoluminescência para o PTHT-DBS não convertido, gráfico montado a partir das tabelas 4.3.1 e 4.3.4.

Também realizamos medidas de elipsometria para os filmes PTHT-DBS convertido à 100°C e a 200°C, como mostram os gráficos das figuras 4.3.17, 4.3.18 e A.3.11 à A.3.30. A partir destes gráficos e das equações (2.3.4) e (2.4.3) à (2.4.8) obtemos os parâmetros de polarização e de Stokes para estes filmes, como mostram as tabelas 4.3.6 e 4.3.7. Verificamos que para filmes tratados a 100°C a emissão polarizada tem um comportamento semelhante ao PTHT-DBS sem o tratamento térmico, aumentando o grau de polarização até a concentração de sal de 461% em massa de DBS (1 mol de PTHT para 3 mols de DBS) e depois diminui para valores mais altos, como mostra o gráfico da figura 4.3.19. Neste gráfico está presente o centro de massa espectral (λ_{CM}) para cada medida de PL, onde se observa um deslocamento inicial para o azul e final para o vermelho. Verificamos, novamente, que apenas tem-se emissão polarizada quando as amostras são excitadas com luz linearmente polarizada e a emissão tem a mesma direção da polarização da luz de excitação, como mostra os valores negativos de S_1 (veja tabela 4.3.7). Ao excitarmos com luz circular a emissão é isotrópica, conforme mostra o gráfico da figura 4.3.17-b. Novamente, o que explica essa emissão polarizada é o controle empírico da difusão de éxcitons e/ou transferência de energia dependente da interação polímero-polímero, que, por sua vez, depende da distância intercadeias. Esta distância pode, pelos nossos resultados, ser controlada pela

quantidade de contra-íon utilizada no filme. Therézio e colaboradores [101] mostraram que para o filme de poli(3-alquitiofeno), ou seja, P3OT, que os processos de transferência de energia e/ou difusão dos éxcitons são dependentes da quantidade e da natureza química do eletrólito presente no filme de polímero e que, também, é possível correlacionar a melhor condição de síntese de filmes de P3OT com o máximo grau de polarização da luz emitida.

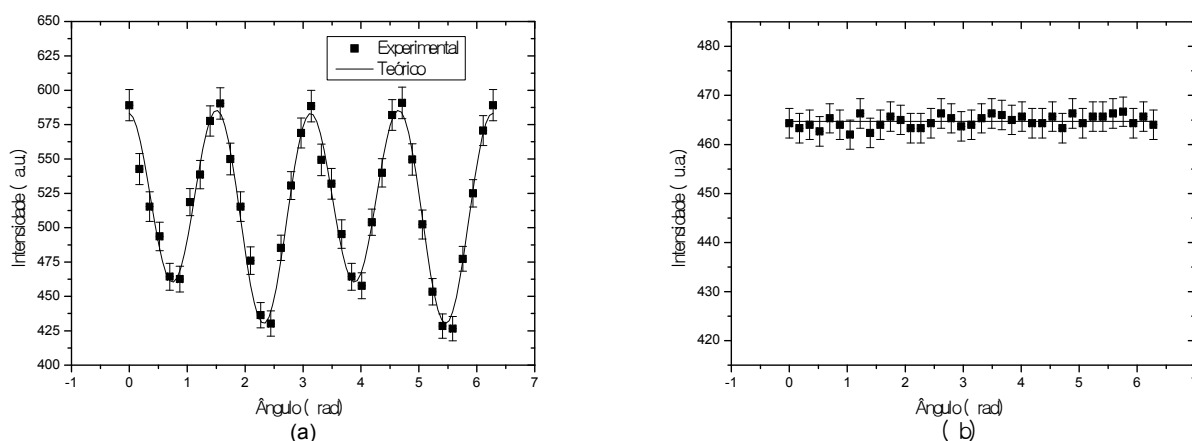


Figura 4.3.17 Medidas de elipsometria para o PTHT-DBS convertido à 100°C, com a concentração de 1mol de PTHT para 3 mols de DBS, ou seja, com o acréscimo de 461% de DBS em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

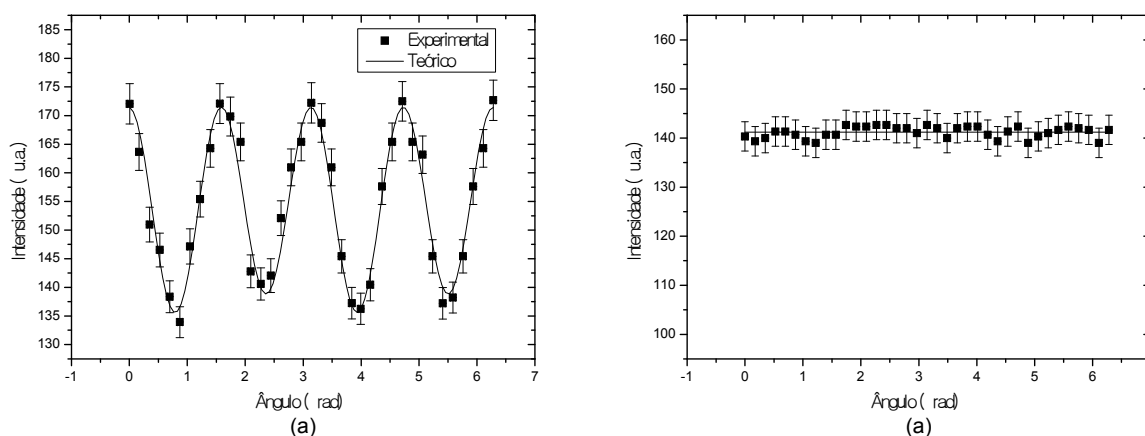


Figura 4.3.18 Medidas de elipsometria para o PTHT-DBS convertido à 200°C, com a concentração de 1mol de PTHT para 3 mols de DBS, ou seja, com o acréscimo de 461% de DBS em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

Tabela 4.3.6 Grau de polarização, parâmetros da elipse de polarização e fator de assimetria para o PTHT-DBS convertido a 100°C, excitado com luz polarizada linearmente vertical, para diferentes quantidades de DBS. Valores obtidos a partir das equações (2.3.4) e (2.4.3) à (2.4.7) e dos gráficos das figuras citadas na tabela.

Porcentagem em massa de DBS que foi acrescentado	n° de mols de DBS para 1 mol de PTHT	P	$\chi(^{\circ})$	$\psi(^{\circ})$	$\pm b/a$	g	Figura
0%	0	$0,07 \pm 0,02$	$0,4 \pm 0,2$	17 ± 1	$0,008 \pm 0,002$	$-0,03 \pm 0,02$	Figura A.3.11
15%	0,1	$0,17 \pm 0,02$	$0,5 \pm 0,2$	14 ± 1	$0,008 \pm 0,002$	$-0,03 \pm 0,02$	Figura A.3.12
31%	0,2	$0,17 \pm 0,02$	$0,3 \pm 0,2$	7 ± 1	$0,006 \pm 0,002$	$-0,02 \pm 0,02$	Figura A.3.13
154%	1	$0,28 \pm 0,02$	$0,9 \pm 0,3$	10 ± 1	$0,015 \pm 0,005$	$-0,06 \pm 0,02$	Figura A.3.14
308%	2	$0,32 \pm 0,02$	$1,0 \pm 0,2$	9 ± 1	$0,018 \pm 0,004$	$-0,07 \pm 0,02$	Figura A.3.15
461%	3	$0,32 \pm 0,03$	$1,0 \pm 0,2$	9 ± 1	$0,017 \pm 0,005$	$-0,07 \pm 0,02$	Figura 4.3.17-a
615%	4	$0,28 \pm 0,02$	$0,9 \pm 0,2$	7 ± 1	$0,015 \pm 0,003$	$-0,06 \pm 0,02$	Figura A.3.16
769%	5	$0,23 \pm 0,02$	$1,0 \pm 0,2$	6 ± 1	$0,018 \pm 0,004$	$-0,07 \pm 0,02$	Figura A.3.17
1538%	10	$0,23 \pm 0,03$	$1,0 \pm 0,4$	9 ± 2	$0,019 \pm 0,006$	$-0,07 \pm 0,02$	Figura A.3.18
2307%	15	$0,19 \pm 0,03$	$0,2 \pm 0,4$	2 ± 4	$0,004 \pm 0,007$	$-0,02 \pm 0,03$	Figura A.3.19
3076%	20	$0,13 \pm 0,03$	$0,5 \pm 0,3$	5 ± 4	$0,008 \pm 0,005$	$-0,03 \pm 0,03$	Figura A.3.20

Tabela 4.3.7 Parâmetros de Stokes para o PTHT-DBS convertido a 100°C, excitado com luz polarizada linearmente vertical, para diferentes quantidades de DBS. Valores obtidos a partir das equações (2.3.4) e (2.4.3) à (2.4.7) e dos gráficos das figuras citadas na tabela.

Porcentagem em massa de DBS que foi acrescido	n° de mols de DBS para 1 mol de PTHT	S_1/S_0	S_2/S_0	S_3/S_0	Figura
0%	0	$-0,06 \pm 0,02$	$-0,04 \pm 0,02$	$0,02 \pm 0,01$	Figura A.3.11
15%	0,1	$-0,15 \pm 0,02$	$-0,08 \pm 0,02$	$0,02 \pm 0,01$	Figura A.3.12
31%	0,2	$-0,16 \pm 0,02$	$-0,04 \pm 0,02$	$0,01 \pm 0,01$	Figura A.3.13
154%	1	$-0,27 \pm 0,02$	$-0,09 \pm 0,02$	$0,03 \pm 0,01$	Figura A.3.14
308%	2	$-0,30 \pm 0,02$	$-0,09 \pm 0,02$	$0,04 \pm 0,01$	Figura A.3.15
461%	3	$-0,31 \pm 0,02$	$-0,05 \pm 0,02$	$0,03 \pm 0,01$	Figura 4.3.17-a
615%	4	$-0,27 \pm 0,02$	$-0,06 \pm 0,02$	$0,03 \pm 0,01$	Figura A.3.16
769%	5	$-0,23 \pm 0,02$	$-0,05 \pm 0,02$	$0,04 \pm 0,01$	Figura A.3.17
1538%	10	$-0,22 \pm 0,03$	$-0,07 \pm 0,03$	$0,04 \pm 0,01$	Figura A.3.18
2307%	15	$-0,19 \pm 0,03$	$-0,01 \pm 0,03$	$0,01 \pm 0,01$	Figura A.3.19
3076%	20	$-0,13 \pm 0,03$	$-0,02 \pm 0,03$	$0,02 \pm 0,01$	Figura A.3.20

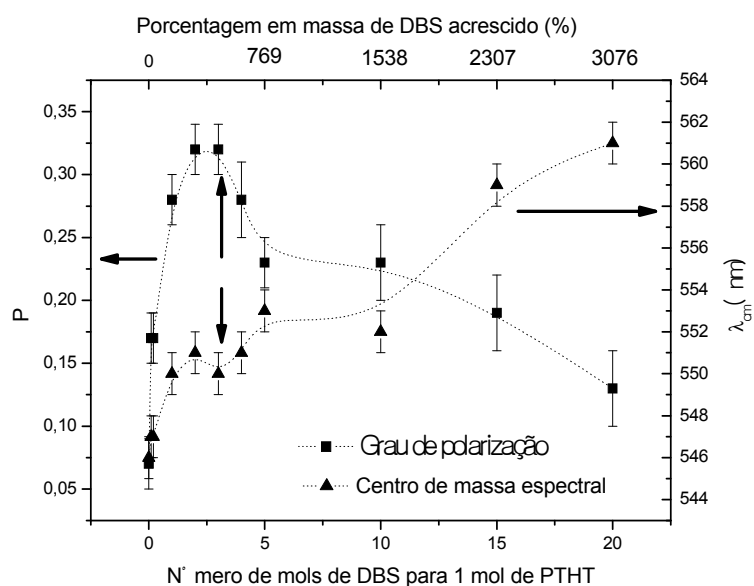


Figura 4.3.19 Grau de polarização e centro de massa espectral da fotoluminescência para o PTHT-DBS convertido a 100°C, gráfico montado a partir das tabelas 4.3.3 e 4.3.6.

Para as amostras de PTHT-DBS convertidas à 200°C, verificamos que também ocorre uma emissão linearmente polarizada, entretanto esta polarização não depende da concentração de DBS, como mostram as tabelas 4.3.8 e 4.3.9. Novamente, verificamos que só ocorre emissão polarizada ao excitarmos a amostra com luz linearmente polarizada e ainda que a polarização da emissão tem a mesma direção da polarização de excitação, como podemos ver do sinal de S_1 que é negativo. Isto indica que a emissão ocorre na vertical, que é a direção de polarização do laser de excitação utilizado. Ao excitarmos as amostras com luz circular verificamos que a emissão não é polarizada conforme mostram as figuras 4.3.18-b e A.3.21 à A.3.30. Novamente, podemos afirmar que a anisotropia na emissão está relacionada à difusão de éxcitons e/ou transferência de energia. Entretanto, não verificamos uma dependência do grau de polarização com a concentração do sal, como mostrado na figura 4.3.20. Isto deve ocorrer, pois neste caso a temperatura do tratamento térmico (200°C) está próxima da temperatura de transição vítrea (T_g) do PPV, onde as cadeias devem ficar mais próximas fazendo com que a dependência com a concentração de DBS seja anulada [98].

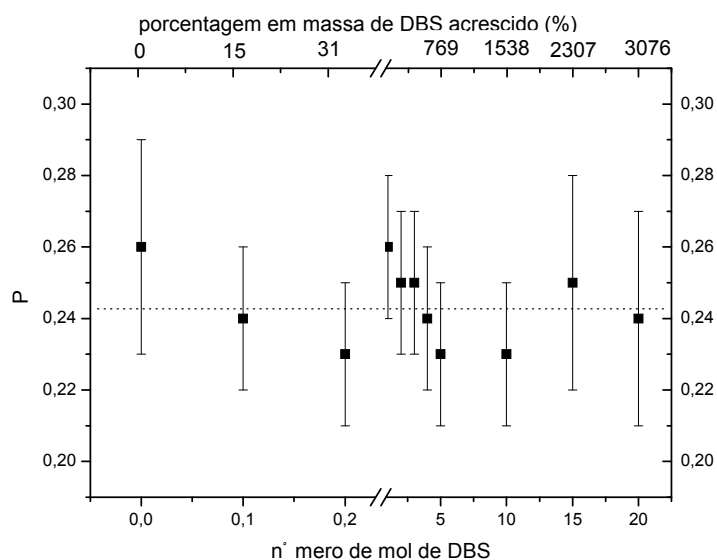


Figura 4.3.20 Grau de polarização da luz emitida pelo PTHT-DBS convertido a 200°C, gráfico montado a partir das tabelas 4.3.7 e 4.3.8.

Tabela 4.3.8 Grau de polarização, parâmetros da elipse de polarização e fator de assimetria para o PTHT-DBS convertido a 200°C, excitado com luz polarizada linearmente vertical, para diferentes quantidades de DBS. Valores obtidos a partir das equações (2.3.4) e (2.4.3) à (2.4.7) e dos gráficos das figuras citadas na tabela.

Porcentagem em massa de DBS que foi acrescentado	n° de mols de DBS para 1 mol de PTHT	P	$\chi (^{\circ})$	$\psi (^{\circ})$	$\pm b/a$	g	Figura
0%	0	$0,26 \pm 0,03$	$0,1 \pm 0,2$	9 ± 2	$-0,005 \pm 0,005$	$0,00 \pm 0,01$	Figura A.3.21
15%	0,1	$0,24 \pm 0,02$	$0,0 \pm 0,2$	6 ± 1	$0,001 \pm 0,003$	$0,00 \pm 0,01$	Figura A.3.22
31%	0,2	$0,23 \pm 0,02$	$0,2 \pm 0,3$	5 ± 2	$0,004 \pm 0,005$	$-0,02 \pm 0,02$	Figura A.3.23
154%	1	$0,26 \pm 0,02$	$0,1 \pm 0,2$	5 ± 2	$0,003 \pm 0,003$	$-0,01 \pm 0,02$	Figura A.3.24
308%	2	$0,25 \pm 0,02$	$-0,1 \pm 0,2$	5 ± 2	$-0,002 \pm 0,004$	$0,01 \pm 0,02$	Figura A.3.25
461%	3	$0,25 \pm 0,02$	$-0,3 \pm 0,3$	1 ± 3	$-0,006 \pm 0,005$	$0,02 \pm 0,02$	Figura 4.3.18
615%	4	$0,24 \pm 0,02$	$0,0 \pm 0,1$	7 ± 1	$-0,001 \pm 0,002$	$0,003 \pm 0,009$	Figura A.3.26
769%	5	$0,23 \pm 0,02$	$0,1 \pm 0,2$	6 ± 1	$0,001 \pm 0,003$	$-0,01 \pm 0,01$	Figura A.3.27
1538%	10	$0,23 \pm 0,02$	$0,0 \pm 0,2$	5 ± 2	$-0,001 \pm 0,004$	$0,00 \pm 0,02$	Figura A.3.28
2307%	15	$0,25 \pm 0,03$	$-0,3 \pm 0,4$	0 ± 3	$-0,005 \pm 0,006$	$0,02 \pm 0,03$	Figura A.3.29
3076%	20	$0,24 \pm 0,03$	$-0,3 \pm 0,3$	3 ± 3	$-0,006 \pm 0,006$	$0,02 \pm 0,03$	Figura A.3.30

Tabela 4.3.9 Parâmetros de Stokes para o PTHT-DBS convertido a 200°C, excitado com luz polarizada linearmente vertical, para diferentes quantidades de DBS. Valores obtidos a partir das equações (2.3.4) e (2.4.3) à (2.4.7) e dos gráficos das figuras citadas na tabela.

Porcentagem em massa de DBS que foi acrescido	n° de mols de DBS para 1 mol de PTHT	S_1/S_0	S_2/S_0	S_3/S_0	Figura
0%	0	$-0,25 \pm 0,03$	$-0,08 \pm 0,03$	$0,003 \pm 0,008$	Figura A.3.21
15%	0,1	$-0,24 \pm 0,02$	$-0,05 \pm 0,02$	$-0,001 \pm 0,007$	Figura A.3.22
31%	0,2	$-0,23 \pm 0,02$	$-0,04 \pm 0,02$	$0,008 \pm 0,009$	Figura A.3.23
154%	1	$-0,26 \pm 0,02$	$-0,04 \pm 0,02$	$0,005 \pm 0,007$	Figura A.3.24
308%	2	$-0,25 \pm 0,02$	$-0,04 \pm 0,02$	$-0,003 \pm 0,008$	Figura A.3.25
461%	3	$-0,25 \pm 0,02$	$-0,01 \pm 0,02$	$-0,012 \pm 0,009$	Figura 4.3.18
615%	4	$-0,24 \pm 0,02$	$-0,06 \pm 0,02$	$-0,001 \pm 0,004$	Figura A.3.26
769%	5	$-0,23 \pm 0,02$	$-0,05 \pm 0,02$	$0,003 \pm 0,006$	Figura A.3.27
1538%	10	$-0,22 \pm 0,02$	$-0,04 \pm 0,02$	$-0,002 \pm 0,008$	Figura A.3.28
2307%	15	$-0,25 \pm 0,03$	$0,00 \pm 0,03$	$-0,01 \pm 0,01$	Figura A.3.29
3076%	20	$-0,24 \pm 0,03$	$-0,02 \pm 0,03$	$-0,01 \pm 0,01$	Figura A.3.30

Também observamos para as amostras de PTHT-DBS não convertida e convertida à 100°C e à 200°C (tabelas 4.3.4 à 4.3.9) uma emissão linear, como mostram os valores da elipticidade (χ) e conseqüentemente, da razão $\pm b/a$ pequenos. Além disso, observamos valores pequenos para o ângulo azimutal (ψ) indicando uma pequena rotação da elipse de polarização. Isto se deve ao fato da transferência de energia e/ou difusão de éxcitons também ocorrer para outras direções medindo uma média da emissão dos cromóforos em torno da direção preferencial da polarização laser de excitação, como mostram os valores do parâmetro S_l negativos. As diferenças entre os valores do ângulo azimutal (ψ) para amostras submetidas às mesmas condições (isto é, ou todas não convertidas, ou convertidas à 100°C ou convertidas à 200°C), se devem ao fato da emissão dos cromóforos, após a transferência de energia e/ou difusão dos éxcitons, ser aleatória o que causa diferença nas direções destas emissões, fato este corroborado pela diferença entre os valores dos parâmetros S_2 . Por último, verificamos um valor muito baixo, tanto para o valor do fator de assimetria (g), quanto para o do parâmetro S_3 , indicando praticamente uma ausência de emissão circular.

4.3.2 O PTHT-LiCl

Nesta seção vamos estudar filmes de PTHT-LiCl, sendo que um dos objetivos da utilização do LiCl foi investigar o efeito do tamanho do contra-íon nos processos de transferência de energia e/ou difusão dos portadores entre cadeias poliméricas de PPV. Para tanto, foram realizados os mesmos estudos para o caso do PTHT-DBS, sendo também estudadas amostras não convertidas e convertidas a 100°C e a 200°C. Também foram realizadas as mesmas caracterizações ópticas para o PTHT-DBS, ou seja, absorção, absorção polarizada, fotoluminescência, fotoluminescência polarizada e elipsometria de emissão.

4.3.2.1 Absorção

A absorção para o precursor puro foi visto anteriormente (seção 4.3.1.1) e seus espectros de absorção são mostrados novamente na figura 4.3.21. A figura 4.3.21-a mostra a absorção do precursor puro do PPV (PTHT) à temperatura ambiente, antes da conversão térmica onde os picos em torno de 212nm e 250nm estão relacionados às transições $\pi-\pi^*$ dos grupos benzenos e tetrahidrotiofeno (THT), respectivamente. Enquanto os picos em torno de 320nm são relacionados às cadeias de estilbenos e o em torno de 370nm às unidades agregadas de estilbenos [98-99]. Após o tratamento térmico a 100°C e a 200°C, verifica-se um alargamento na parte do vermelho de espectro, como mostram as figuras 4.3.21-b e c, devido a um aumento no comprimento de conjugação do PPV [98].

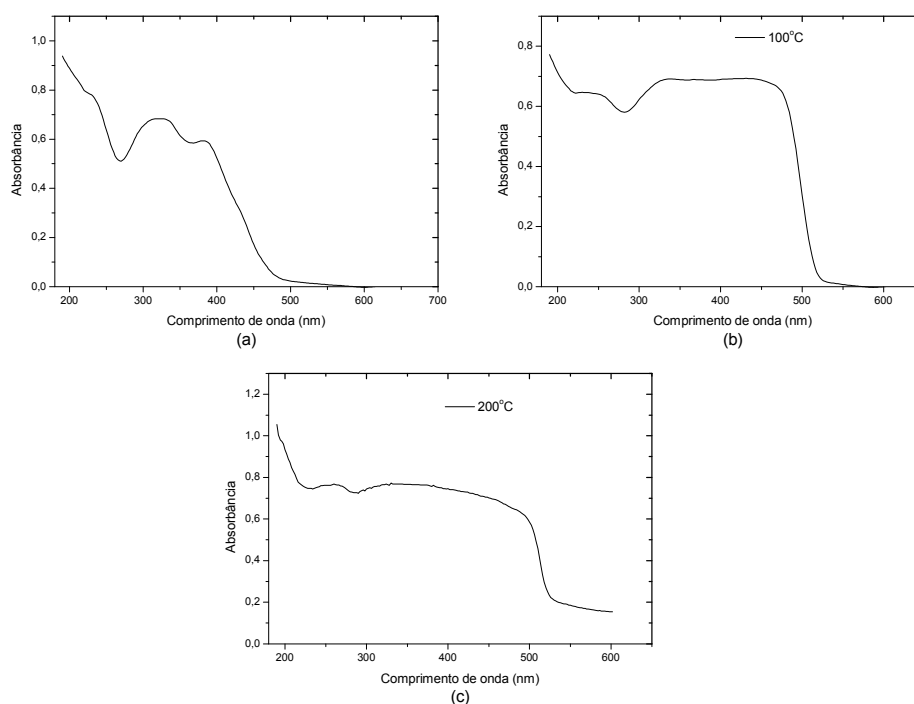


Figura 4.3.21 Absorção do PTHT, à temperatura ambiente antes da conversão térmica (a), convertido à temperatura de 100°C (b) e convertido à temperatura de 200°C (c)

A figura 4.3.22 mostra os espectros de absorção para o PTHT-LiCl, não tratados termicamente, para diferentes concentrações de LiCl. Estes espectros também apresentam os picos em 212 e em 250nm relacionados aos grupos benzenos e tetrahidrotiofeno (THT), respectivamente [98-99]. Além disso, a adição de LiCl provoca um desaparecimento dos picos relacionados aos estilbenos, como já foi verificado na literatura [98]. As figuras 4.3.23 e 4.3.24 mostram os espectros de absorção normalizada para as amostras tratadas a 100°C e a 200°C, respectivamente, para amostras com diferentes concentrações de LiCl. Nestes casos, observamos a banda na região vermelha do espectro devido a um aumento no comprimento de conjugação, ou seja, conversão térmica do PPV.

Para as amostras tratadas a 100°C (figura 4.3.23), verificamos que a adição do sal provoca um aumento e uma maior definição nos picos associados às unidades agregadas e livres de estilbenos, podendo este efeito estar relacionados a mecanismos de solvatação [98]. Para as amostras convertidas a 200°C (figura 4.3.24) não temos mais uma definição nos picos, como as tratadas a 100°C, isto se deve a um maior alargamento das bandas de absorção devido, principalmente às desordens estruturais [72,98].

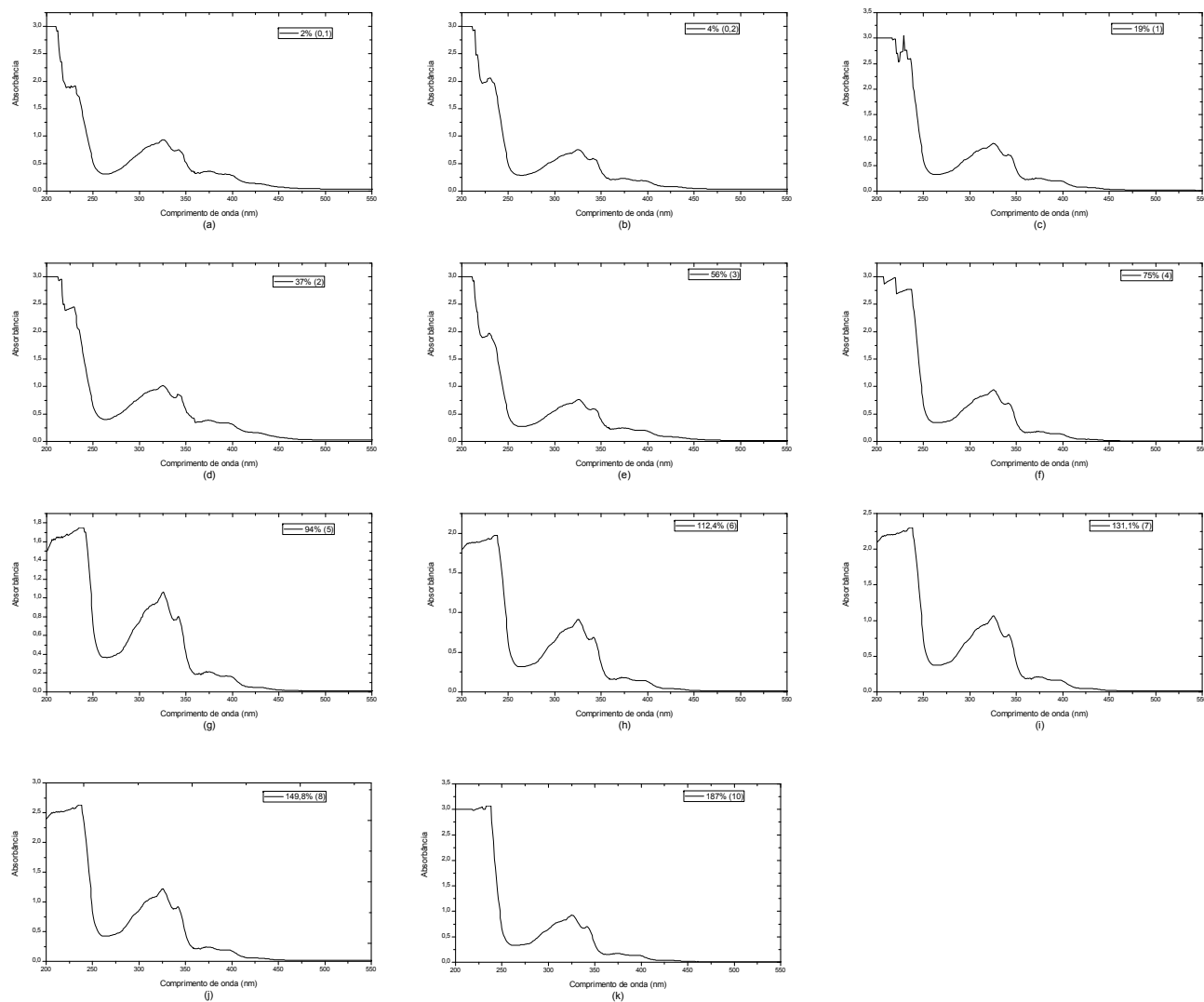


Figura 4.3.22 Absorbância do PTHt-LiCl, sem tratamento térmico, em função da concentração de LiCl, onde as porcentagens, indicam a porcentagem em massa de LiCl que foi acrescido e o número entre parênteses indica o número de mols de LiCl para 1 mol de PTHt.

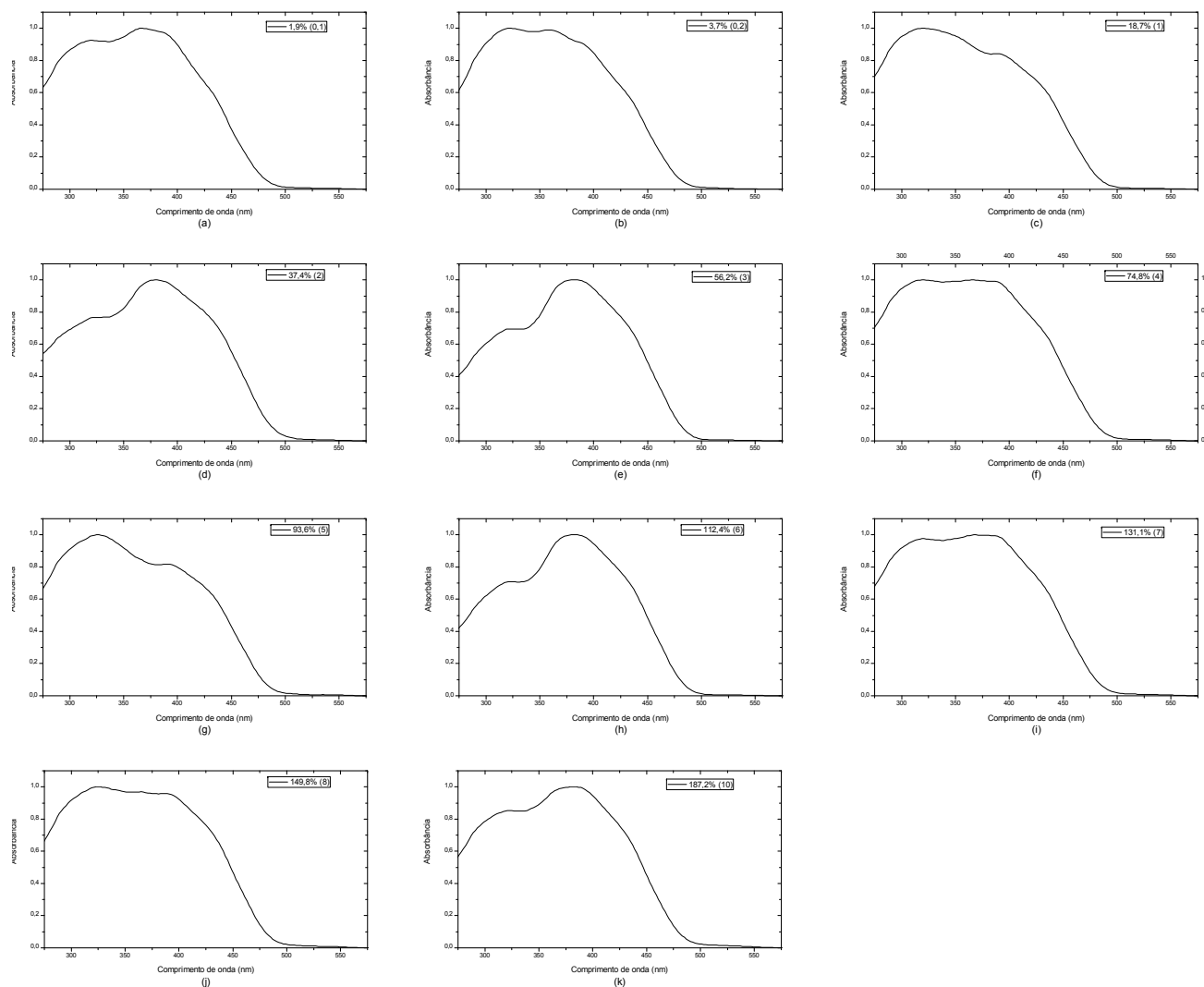


Figura 4.3.23 Absorbância normalizada do PTHT-LiCl, tratadas termicamente à 100°C, em função da concentração de LiCl, onde as porcentagens, indicam a porcentagem em massa de LiCl que foi acrescido e o número entre parênteses indica o número de mols de LiCl para 1 mol de PTHT.

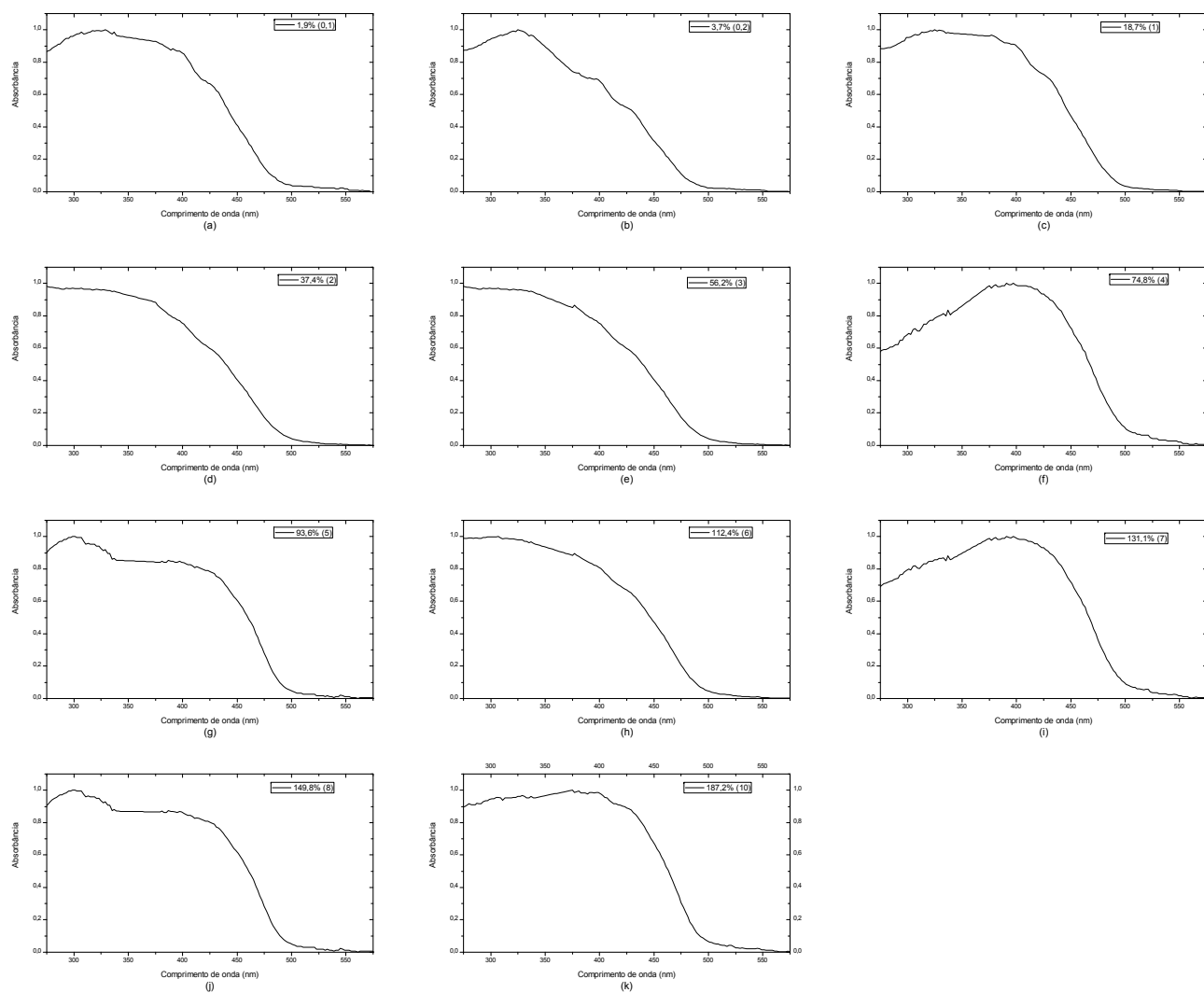


Figura 4.3.24 Absorbância normalizada do PTHT-LiCl, tratadas termicamente à 200°C, em função da concentração de LiCl, onde as porcentagens, indicam a porcentagem em massa de LiCl que foi acrescido e o número entre parênteses indica o número de mols de LiCl para 1 mol de PTHT.

4.3.2.2 Fotoluminescência

Para as medidas de fotoluminescência do PTHT-LiCl foi utilizada a montagem experimental da figura 3.2.1. Para as amostras de PTHT-LiCl não convertidas termicamente os espectros de fotoluminescência normalizada são apresentados na figura 4.3.25, de onde verificamos que estes espectros apresentam uma melhor definição quando comparado com os da absorção, isto se deve ao fato de que as transições radiativas no PPV ocorrem, preferencialmente, em segmentos com maior comprimento de conjugação e menor dispersão de energia [72,98].

Para os filmes não tratados termicamente verificamos que os espectros de fotoluminescência são muitos semelhantes independentemente da concentração do LiCl. Também verificamos que o centro de massa espectral praticamente é o mesmo para qualquer concentração de LiCl (veja tabela 4.3.10), ao contrário do que ocorreu com o PTHT-DBS, que a partir de uma certa concentração de sal ocorria um deslocamento para o vermelho. Isto pode ser devido ao fato do LiCl não ser capaz de promover a formação de micelas como o DBS, tendo como consequência a formação de agregados de PTHT.

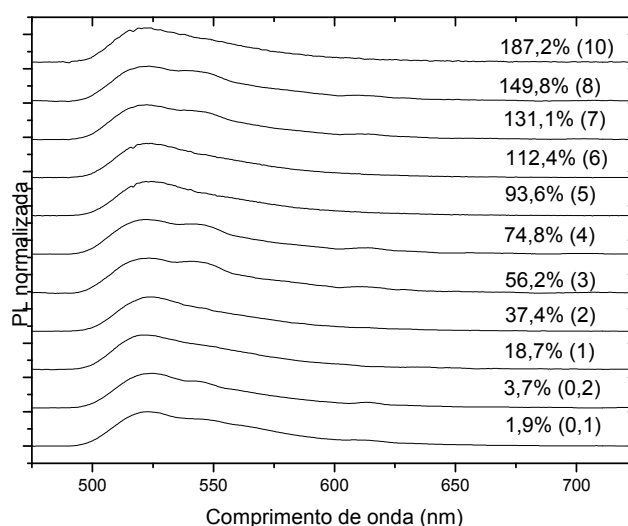


Figura 4.3.25 Espectros de PL normalizada para as amostras de PTHT-LiCl não convertidas, onde as curvas foram deslocadas para melhor visualização. Estão indicadas na figura as porcentagens em massa de LiCl acrescido e os números entre parênteses na frente das porcentagens indicam o número de mols de LiCl para 1 mol de PTHT.

Tabela 4.3.10 Centro de massa espectral da fotoluminescência, calculado através da equação (4.1.1), para o PTHT-LiCl não convertido em função da porcentagem em massa de LiCl que é acrescentado ou do número de mols de LiCl para 1 mol de PTHT.

Porcentagem em massa de LiCl que foi acrescentado	n° de mols de LiCl para 1 mol de PTHT	λ_{CM} (nm)
1,9%	0,1	550± 1
3,7%	0,2	551± 1
18,7%	1	547± 1
37,4%	2	549± 1
56,2%	3	550± 1
74,8%	4	550± 1
93,6%	5	548± 1
112,4%	6	547 ± 1
131,1%	7	549 ± 1
149,8%	8	550 ± 1
187,2%	10	548± 1

A figura 4.3.26 mostra os espectros de fotoluminescência para os filmes de PTHT-LiCl tratados termicamente 100°C (figura 4.3.26-a) e a 200°C (figura 4.3.26-b). Observamos que os espectros mantêm a forma de linha semelhante independentemente da concentração de LiCl, e, para as amostras tratadas a 100°C, o centro de massa espectral é praticamente o mesmo para qualquer concentração do sal (veja tabela 4.3.11), assim como foi visto para as amostras não tratadas termicamente. Por outro lado, verificamos que para as amostras tratadas a 200°C, ocorre um deslocamento para o vermelho do centro de massa espectral (veja tabela 4.3.12), quando comparados com as amostras não tratadas termicamente e as tratadas a 100°C a baixas concentrações de LiCl. Isto se deve ao fato de haver um aumento no grau de conjugação das cadeias de PPV, com uma eliminação maior do grupo tetrahidrotiofeno após o tratamento térmico [72,100]. Para as amostra convertida à 200°C verificamos que o centro de massa

espectral da PL tem um comportamento aleatório com o aumento da concentração de LiCl (veja tabela 4.3.12), ora se deslocando para o azul ora se deslocando para o vermelho. Isto se deve à competição de três fatores o aumento das espécies desagregadas, da conversão térmica do PPV e do aparecimento de defeitos estruturais [72].

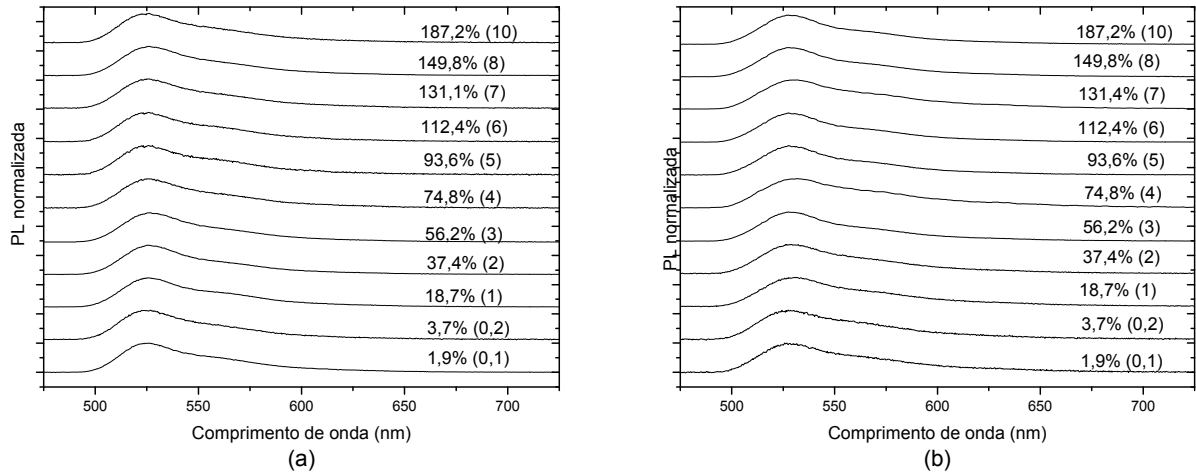


Figura 4.3.26 Espectros de PL normalizada para as amostras de PTHT-LiCl convertidas a (a) 100°C e a (b) 200°C onde as curvas foram deslocadas para melhor visualização. Estão indicadas na figura as porcentagens em massa de LiCl acrescentado e os números entre parênteses na frente das porcentagens indicam o número de mols de LiCl para 1 mol de PTHT.

Tabela 4.3.11 Centro de massa espectral da fotoluminescência, calcular através da equação (4.1.1), para o PTHT-LiCl convertido a 100°C em função da porcentagem em massa de LiCl que é acrescentado ou do número de mols de LiCl para 1 mol de PTHT.

Porcentagem em massa de LiCl que foi acrescentado	n° de mols de LiCl para 1 mol de PTHT	λ_{CM} (nm)
1,9%	0,1	550 ± 1
3,7%	0,2	549 ± 1
18,7%	1	550 ± 1
37,4%	2	548 ± 1
56,2%	3	549 ± 1
74,8%	4	550 ± 1
93,6%	5	549 ± 1
112,4%	6	549 ± 1
131,1%	7	549 ± 1
149,8%	8	549 ± 1
187,2%	10	548 ± 1

Tabela 4.3.12 Centro de massa espectral da fotoluminescência, calcular através da equação (4.1.1), para o PTHT-LiCl convertido a 200°C em função da porcentagem em massa de LiCl que é acrescentado ou do número de mols de LiCl para 1 mol de PTHT.

Porcentagem em massa de LiCl que foi acrescentado	n° de mols de LiCl para 1 mol de PTHT	λ_{CM} (nm)
1,9%	0,1	560 ± 1
3,7%	0,2	559 ± 1
18,7%	1	560 ± 1
37,4%	2	558 ± 1
56,2%	3	554± 1
74,8%	4	566± 1
93,6%	5	555± 1
112,4%	6	553 ± 1
131,1%	7	563 ± 1
149,8%	8	554 ± 1
187,2%	10	553± 1

4.3.2.3 A Elipsometria de Emissão

Realizamos medidas de elipsometria de emissão para as amostras de PTHT-LiCl não convertidas, convertidas a 100°C e a 200°C, com excitação linearmente vertical (polarização do laser) e com excitação circular (veja seção 3.2.4). A figura 4.3.27 mostra os resultados de elipsometria para a amostra de PTHT-LiCl não convertido com a concentração de 93,6% de LiCl em massa (ou seja, 1 mol de PTHT para 5 mols de LiCl), com excitação com polarização linear vertical (figura 4.3.27-a) e com polarização circular (figura 4.3.27-b). Para outras concentrações os resultados são mostrados nas figuras A.4.1 à A.4.10 do apêndice A.A.4. A partir destas figuras foram construídas as tabelas 4.3.13 e 4.3.14, que mostram os valores dos parâmetros de Stokes, os da elipse de polarização e o grau de polarização da luz emitida por estas amostras.

Assim como foi visto para o PTHT-DBS, verificamos que o grau de polarização da luz emitida aumenta até uma certa quantidade de LiCl (veja figura 4.3.28) e que esta emissão polarizada não é devido a algum tipo de ordenamento molecular, pois quando excitamos as amostras com luz circularmente polarizada verificamos que a emissão é não polarizada, como mostram as figuras 4.3.27-b e A.4.1 à A.4.10. Fato este também corroborado pela absorção polarizada, tal como esperado para filmes desordenados. Além disso, verificamos que a emissão é polarizada verticalmente, como mostra o valor negativo de S_1 (veja tabela 4.3.13), mostrando que ocorre na mesma direção da polarização da luz de excitação. Tal fato pode ser explicado, como há foi dito anteriormente, pelos processos de transferência de energia e/ou difusão de éxcitons das cadeias poliméricas, estes processos dependem da interação polímero-polímero. Aumentando a concentração do sal, aumenta o espaçamento entre as cadeias poliméricas e, conseqüentemente, a difusão de éxcitons aleatórios e/ou processos de transferência de energia diminui, aumentando a emissão linearmente polarizada das cadeias fotoexcitadas [101]. Lembrando que a molécula de LiCl é menor do que a de DBS, assim o espaçamento entre as cadeias poliméricas será menor e é de se esperar que o máximo de polarização ocorra para uma maior concentração de sal. Enquanto para o PTHT-DBS o máximo de emissão polarizada ocorre na concentração de 1 mol de PTHT para 3 mols de DBS (veja tabela 4.3.4 e figura 4.3.16), para o PTHT-LiCl esse máximo ocorre na concentração de 1 mol de PTHT para 5 mols de LiCl.

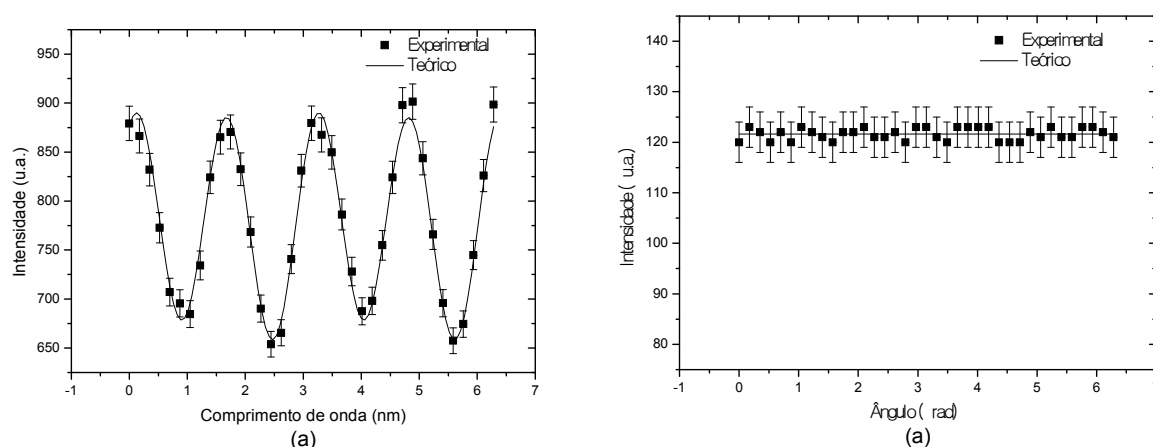


Figura 4.3.27 Medidas de elipsometria para o PTHT-LiCl não convertido, com a concentração de 1 mol de PTHT para 5 mols de LiCl, ou seja, com o acréscimo de 93,6% de LiCl em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

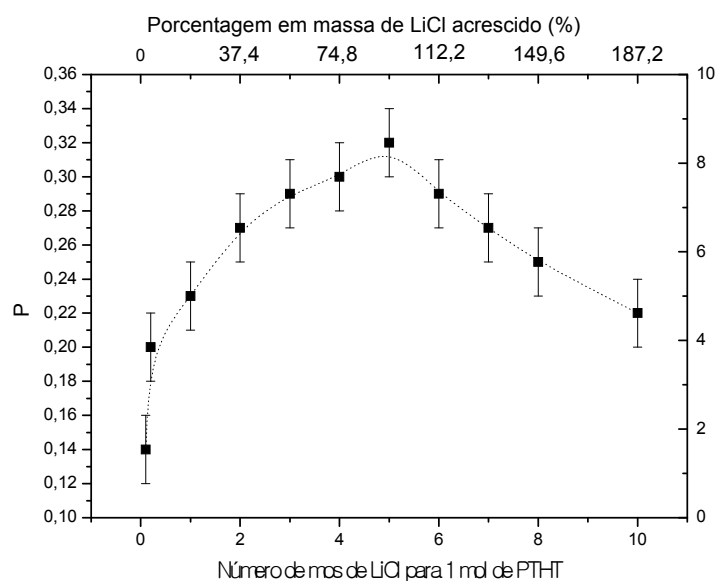


Figura 4.3.28 Grau de polarização da luz emitida pelo PTHT-LiCl, não convertido, em função da concentração de LiCl

Tabela 4.3.13 Parâmetros de Stokes para o PTHT-LiCl não convertido, excitado com luz polarizada linearmente vertical, para diferentes quantidades de LiCl. Valores obtidos a partir das equações (2.3.4) e (2.4.3) à (2.4.7) e dos gráficos das figuras citadas na tabela.

Porcentagem em massa de LiCl que foi acrescido	n° de mols de LiCl para 1 mol de PTHT	S_1/S_0	S_2/S_0	S_3/S_0	Figura
1,9%	0,1	$-0,13 \pm 0,01$	$-0,06 \pm 0,01$	$0,019 \pm 0,004$	Figura A.4.1
3,7%	0,2	$-0,20 \pm 0,02$	$0,00 \pm 0,02$	$0,044 \pm 0,007$	Figura A.4.2
18,7%	1	$-0,21 \pm 0,02$	$0,01 \pm 0,02$	$0,09 \pm 0,01$	Figura A.4.3
37,4%	2	$-0,26 \pm 0,02$	$0,07 \pm 0,02$	$0,001 \pm 0,007$	Figura A.4.4
56,2%	3	$-0,28 \pm 0,02$	$0,04 \pm 0,03$	$0,02 \pm 0,01$	Figura A.4.5
74,8%	4	$-0,24 \pm 0,02$	$-0,18 \pm 0,02$	$0,024 \pm 0,007$	Figura A.4.6
93,6%	5	$-0,29 \pm 0,02$	$-0,14 \pm 0,02$	$0,015 \pm 0,007$	Figura 4.3.27
112,4%	6	$-0,24 \pm 0,02$	$-0,18 \pm 0,02$	$0,025 \pm 0,006$	Figura A.4.7
131,1%	7	$-0,27 \pm 0,02$	$-0,04 \pm 0,02$	$0,026 \pm 0,009$	Figura A.4.8
149,8%	8	$-0,23 \pm 0,02$	$-0,09 \pm 0,02$	$0,050 \pm 0,009$	Figura A.4.9
187,2%	10	$-0,21 \pm 0,03$	$-0,02 \pm 0,03$	$0,06 \pm 0,01$	Figura A.4.10

Tabela 4.3.14 Grau de polarização, parâmetros da elipse de polarização e fator de assimetria para o PTHT-LiCl não convertido, excitado com luz polarizada linearmente vertical, para diferentes quantidades de LiCl. Valores obtidos a partir das equações (2.3.4) e (2.4.3) à (2.4.7) e dos gráficos das figuras citadas na tabela.

Porcentagem em massa de LiCl que foi acrescido	n° de mols de LiCl para 1 mol de PTHT	P	χ (°)	ψ (°)	$\pm b/a$	g	Figura
1,9%	0,1	$0,14 \pm 0,02$	$0,5 \pm 0,1$	12 ± 1	$0,009 \pm 0,002$	$-0,03 \pm 0,01$	Figura A.4.1
3,7%	0,2	$0,20 \pm 0,02$	$1,2 \pm 0,2$	$0,0 \pm 2$	$0,022 \pm 0,005$	$-0,08 \pm 0,02$	Figura A.4.2
18,7%	1	$0,23 \pm 0,02$	$2,7 \pm 0,3$	-2 ± 3	$0,047 \pm 0,005$	$-0,18 \pm 0,02$	Figura A.4.3
37,4%	2	$0,27 \pm 0,02$	$0,0 \pm 0,2$	-7 ± 2	$0,000 \pm 0,004$	$0,00 \pm 0,02$	Figura A.4.4
56,2%	3	$0,29 \pm 0,02$	$0,7 \pm 0,4$	-4 ± 3	$0,012 \pm 0,006$	$-0,05 \pm 0,03$	Figura A.4.5
74,8%	4	$0,30 \pm 0,02$	$0,7 \pm 0,2$	18 ± 1	$0,012 \pm 0,003$	$-0,04 \pm 0,01$	Figura A.4.6
93,6%	5	$0,32 \pm 0,02$	$0,4 \pm 0,2$	13 ± 1	$0,008 \pm 0,004$	$-0,03 \pm 0,01$	Figura 4.3.27
112,4%	6	$0,29 \pm 0,02$	$0,7 \pm 0,2$	18 ± 1	$0,012 \pm 0,003$	$-0,04 \pm 0,01$	Figura A.4.7
131,1%	7	$0,27 \pm 0,02$	$0,7 \pm 0,2$	-5 ± 2	$0,013 \pm 0,005$	$-0,05 \pm 0,02$	Figura A.4.8
149,8%	8	$0,25 \pm 0,02$	$1,4 \pm 0,2$	-10 ± 2	$0,025 \pm 0,003$	$-0,09 \pm 0,02$	Figura A.4.9
187,2%	10	$0,22 \pm 0,02$	$1,8 \pm 0,4$	3 ± 3	$0,031 \pm 0,006$	$-0,12 \pm 0,02$	Figura A.4.10

Além das medidas de elipsometria com as amostras de PTHT-LiCl não convertidas, foram realizadas estas medidas para essas amostras convertidas à 100°C e à 200°C. A figura 4.3.29 mostra os resultados da elipsometria de emissão para o PTHT-LiCl convertido à 100°C, na concentração 93,6% de LiCl em massa (ou seja, 1 mol de PTHT para 5 mols de LiCl), com excitação linear vertical (figura 4.3.29-a) e com excitação circular (figura 4.3.29-b). Para outras concentrações os resultados são mostrados nas figuras A.4.11 à A.4.20. A partir destas figuras obtemos os parâmetros de polarização e de Stokes para todas as amostras, cujos resultados são mostrados nas tabelas 4.3.15 e 4.3.16. Verificamos que o grau de polarização tem um comportamento semelhante ao das amostras não convertidas (veja figura 4.3.30) e ao excitarmos-las com luz circularmente polarizada a emissão não apresentou nenhuma polarização (figuras b das figuras 4.3.29 e A.4.11 à A.4.20). Do mesmo modo que foi discutido para as amostras não convertidas, essa emissão polarizada se deve aos processos de transferência de energia e/ou difusão dos portadores controlados empiricamente pela interação polímero-polímero quanto utilizamos o contra-íon Cl^- . Entretanto, o grau de polarização é menor do que para as amostras não tratadas termicamente, isto se deve ao fato de ocorrer um aumento na interação polímero-polímero [98], principalmente para as amostras tratadas a mais alta temperatura devido à conversão térmica do PPV.

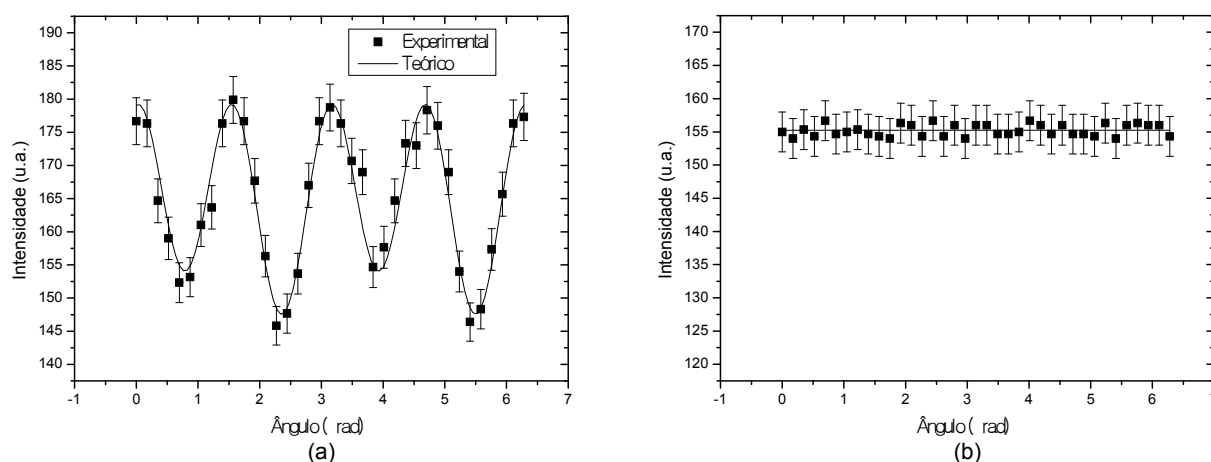


Figura 4.3.29 Medidas de elipsometria para o PTHT-LiCl convertido à 100°C, com a concentração de 1mol de PTHT para 5 mols de LiCl, ou seja, com o acréscimo de 93,6% de LiCl em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

Tabela 4.3.15 Grau de polarização, parâmetros da elipse de polarização e fator de assimetria para o PTHT-LiCl convertido à 100°C, excitado com luz polarizada linearmente vertical, para diferentes quantidades de LiCl. Valores obtidos a partir das equações (2.3.4) e (2.4.3) à (2.4.7) e dos gráficos das figuras citadas na tabela.

Porcentagem em massa de LiCl que foi acrescido	n° de mols de DBS para 1 mol de LiCl	P	$\chi (^{\circ})$	$\psi (^{\circ})$	$\pm b/a$	g	Figura
1,9%	0,1	$0,07 \pm 0,02$	$0,1 \pm 0,1$	15 ± 1	$0,022 \pm 0,002$	$- 0,008 \pm 0,006$	Figura A.4.11
3,7%	0,2	$0,12 \pm 0,02$	$0,2 \pm 0,2$	2 ± 3	$0,004 \pm 0,003$	$- 0,02 \pm 0,02$	Figura A.4.12
18,7%	1	$0,15 \pm 0,02$	$- 0,3 \pm 0,3$	11 ± 2	$- 0,005 \pm 0,004$	$0,02 \pm 0,02$	Figura A.4.13
37,4%	2	$0,16 \pm 0,02$	$0,0 \pm 0,2$	5 ± 2	$0,001 \pm 0,004$	$0,00 \pm 0,02$	Figura A.4.14
56,2%	3	$0,17 \pm 0,02$	$0,9 \pm 0,2$	8 ± 2	$0,015 \pm 0,004$	$- 0,06 \pm 0,02$	Figura A.4.15
74,8%	4	$0,18 \pm 0,02$	$- 0,2 \pm 0,2$	12 ± 1	$- 0,003 \pm 0,004$	$0,01 \pm 0,01$	Figura A.4.16
93,6%	5	$0,19 \pm 0,02$	$0,6 \pm 0,2$	0 ± 3	$0,011 \pm 0,004$	$- 0,04 \pm 0,02$	Figura 4.3.29
112,4%	6	$0,17 \pm 0,02$	$0,2 \pm 0,1$	18 ± 1	$0,004 \pm 0,002$	$- 0,01 \pm 0,01$	Figura A.4.17
131,1%	7	$0,15 \pm 0,02$	$0,6 \pm 0,1$	12 ± 1	$0,010 \pm 0,002$	$- 0,04 \pm 0,02$	Figura A.4.18
149,8%	8	$0,12 \pm 0,02$	$0,5 \pm 0,1$	16 ± 1	$0,008 \pm 0,002$	$- 0,03 \pm 0,01$	Figura A.4.19
187,2%	10	$0,06 \pm 0,02$	$0,1 \pm 0,2$	14 ± 2	$0,019 \pm 0,002$	$- 0,007 \pm 0,007$	Figura A.4.20

Tabela 4.3.16 Parâmetros de Stokes para o PTHT-LiCl convertido à 100°C, excitado com luz polarizada linearmente vertical, para diferentes quantidades de LiCl. Valores obtidos a partir das equações (2.3.4) e (2.4.3) à (2.4.7) e dos gráficos das figuras citadas na tabela.

Porcentagem em massa de LiCl que foi acrescentado	n° de mols de LiCl para 1 mol de PTHT	S_1/S_0	S_2/S_0	S_3/S_0	Figura
1,9%	0,1	$-0,06 \pm 0,01$	$-0,03 \pm 0,01$	$0,005 \pm 0,004$	Figura A.4.11
3,7%	0,2	$-0,12 \pm 0,02$	$0,00 \pm 0,02$	$-0,008 \pm 0,007$	Figura A.4.12
18,7%	1	$-0,14 \pm 0,02$	$-0,06 \pm 0,02$	$-0,009 \pm 0,007$	Figura A.4.13
37,4%	2	$-0,16 \pm 0,02$	$-0,02 \pm 0,02$	$0,001 \pm 0,006$	Figura A.4.14
56,2%	3	$-0,16 \pm 0,02$	$-0,04 \pm 0,02$	$0,029 \pm 0,007$	Figura A.4.15
74,8%	4	$-0,17 \pm 0,02$	$-0,08 \pm 0,02$	$-0,006 \pm 0,008$	Figura A.4.16
93,6%	5	$-0,19 \pm 0,02$	$0,00 \pm 0,02$	$0,021 \pm 0,008$	Figura 4.3.29
112,4%	6	$-0,14 \pm 0,02$	$-0,11 \pm 0,02$	$0,008 \pm 0,003$	Figura A.4.17
131,1%	7	$-0,13 \pm 0,02$	$-0,06 \pm 0,02$	$0,021 \pm 0,009$	Figura A.4.18
149,8%	8	$-0,10 \pm 0,02$	$-0,06 \pm 0,02$	$0,018 \pm 0,003$	Figura A.4.19
187%	10	$-0,06 \pm 0,02$	$-0,03 \pm 0,02$	$0,004 \pm 0,004$	Figura A.4.20

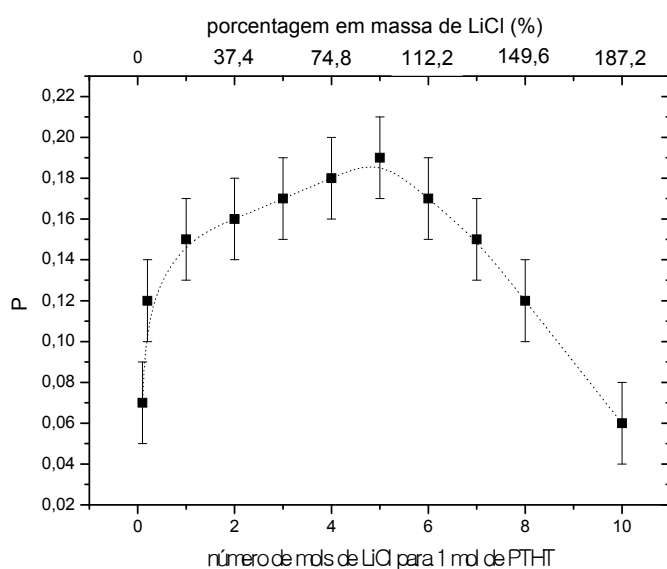


Figura 4.3.30 Grau de polarização da luz emitida pelo PTHT-LiCl, convertido à 100°C, em função da concentração de LiCl.

Para as amostras de PTHT-LiCl convertido à 200°C verificamos ainda uma emissão linearmente polarizada quando excitadas com luz polarizada linear vertical e nenhuma emissão polarizada quando excitadas com luz circularmente polarizada, como podemos observar das tabelas 4.3.17 à 4.3.18 e figuras 4.3.31 e A.4.21 à A.4.30. Essa emissão polarizada se deve, como já foi dito anteriormente, à transferência de energia e/ou difusão éxcitons mediados pelo contra-íon presente na matriz de PPV. Entretanto, para estas amostras, verificamos que não há uma dependência do grau de polarização da emissão com a concentração do sal quando excitadas com polarização linear (veja figura 4.3.32), como foi visto para as amostras não convertidas e tratadas termicamente à 100°C. Isto deve ocorrer, pois, neste caso, a temperatura do tratamento térmico (200°C) está próxima da temperatura vítrea (T_g) do PPV, onde as cadeias têm mais graus de liberdade aumentando, provavelmente, a interação entre as cadeias adjacentes [98]. A figura 4.3.31 mostra o resultado da elipsometria de emissão para o PTHT-LiCl convertido à 200°C com a concentração de 93,6% de LiCl em massa (ou seja, na proporção de 1 mol de PTHT para 5 mols de LiCl), os resultados da elipsometria de emissão para outras concentrações são mostrados nas figuras A.4.21 à A.4.30.

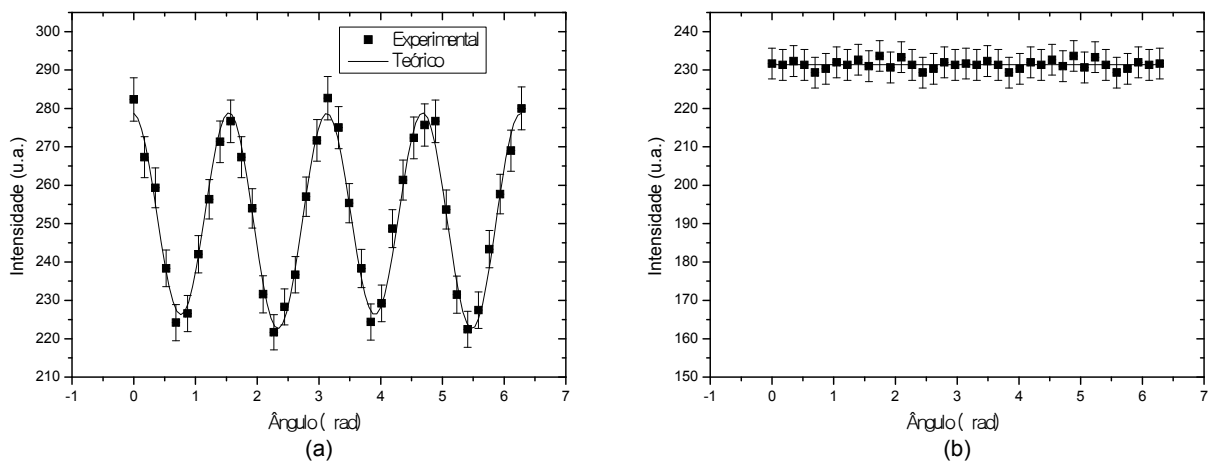


Figura 4.3.31 Medidas de elipsometria para o PTHT-LiCl convertido à 200°C, com a concentração de 1mol de PTHT para 5 mols de LiCl, ou seja, com o acréscimo de 93,6% de LiCl em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

Tabela 4.3.17 Grau de polarização, parâmetros da elipse de polarização e fator de assimetria para o PTHT-LiCl convertido à 200°C, excitado com luz polarizada linearmente vertical, para diferentes quantidades de LiCl. Valores obtidos a partir das equações (2.3.4) e (2.4.3) à (2.4.7) e dos gráficos das figuras citadas na tabela.

Porcentagem em massa de LiCl que foi acrescido	n° de mols de DBS para 1 mol de LiCl	P	$\chi (^{\circ})$	$\psi (^{\circ})$	$\pm b/a$	g	Figura
1,9%	0,1	$0,22 \pm 0,03$	$0,3 \pm 0,3$	7 ± 2	$0,006 \pm 0,006$	$-0,02 \pm 0,02$	Figura A.4.21
3,7%	0,2	$0,24 \pm 0,03$	$0,0 \pm 0,3$	5 ± 2	$0,001 \pm 0,005$	$0,00 \pm 0,02$	Figura A.4.22
18,7%	1	$0,22 \pm 0,02$	$0,2 \pm 0,2$	5 ± 2	$0,004 \pm 0,004$	$-0,02 \pm 0,01$	Figura A.4.23
37,4%	2	$0,22 \pm 0,02$	$-0,1 \pm 0,2$	5 ± 2	$-0,002 \pm 0,004$	$0,01 \pm 0,02$	Figura A.4.24
56,2%	3	$0,23 \pm 0,02$	$0,1 \pm 0,3$	4 ± 2	$0,001 \pm 0,004$	$0,00 \pm 0,02$	Figura A.4.25
74,8%	4	$0,23 \pm 0,02$	$0,4 \pm 0,2$	7 ± 2	$0,007 \pm 0,003$	$-0,03 \pm 0,01$	Figura A.4.26
93,6%	5	$0,24 \pm 0,02$	$0,6 \pm 0,2$	-3 ± 2	$0,004 \pm 0,003$	$-0,02 \pm 0,01$	Figura 4.3.31
112,4%	6	$0,24 \pm 0,02$	$-0,1 \pm 0,1$	-7 ± 2	$-0,001 \pm 0,003$	$0,01 \pm 0,01$	Figura A.4.27
131,1%	7	$0,22 \pm 0,02$	$0,2 \pm 0,2$	10 ± 1	$0,003 \pm 0,003$	$-0,01 \pm 0,01$	Figura A.4.28
149,8%	8	$0,24 \pm 0,02$	$0,5 \pm 0,1$	19 ± 1	$0,008 \pm 0,002$	$-0,03 \pm 0,01$	Figura A.4.29
187,2%	10	$0,23 \pm 0,02$	$0,0 \pm 0,2$	7 ± 2	$0,001 \pm 0,002$	$-0,003 \pm 0,009$	Figura A.4.30

Tabela 4.3.18 Parâmetros de Stokes para o PTHT-LiCl convertido à 200°C, excitado com luz polarizada linearmente vertical, para diferentes quantidades de LiCl. Valores obtidos a partir das equações (2.3.4) e (2.4.3) à (2.4.7) e dos gráficos das figuras citadas na tabela.

Porcentagem em massa de LiCl que foi acrescido	n° de mols de LiCl para 1 mol de PTHT	S_1/S_0	S_2/S_0	S_3/S_0	Figura
1,9%	0,1	$-0,22 \pm 0,02$	$-0,05 \pm 0,02$	$0,013 \pm 0,009$	Figura A.4.21
3,7%	0,2	$-0,23 \pm 0,02$	$-0,04 \pm 0,02$	$0,00 \pm 0,01$	Figura A.4.22
18,7%	1	$-0,21 \pm 0,02$	$-0,04 \pm 0,02$	$0,008 \pm 0,007$	Figura A.4.23
37,4%	2	$-0,22 \pm 0,02$	$-0,04 \pm 0,01$	$0,003 \pm 0,008$	Figura A.4.24
56,2%	3	$-0,23 \pm 0,02$	$-0,03 \pm 0,02$	$0,002 \pm 0,009$	Figura A.4.25
74,8%	4	$-0,22 \pm 0,02$	$-0,06 \pm 0,02$	$0,014 \pm 0,006$	Figura A.4.26
93,6%	5	$-0,24 \pm 0,02$	$0,02 \pm 0,02$	$0,008 \pm 0,006$	Figura 4.3.31
112,4%	6	$-0,24 \pm 0,02$	$0,06 \pm 0,02$	$-0,001 \pm 0,006$	Figura A.4.27
131,1%	7	$-0,21 \pm 0,02$	$-0,07 \pm 0,02$	$0,006 \pm 0,006$	Figura A.4.28
149,8%	8	$-0,19 \pm 0,02$	$-0,14 \pm 0,02$	$0,016 \pm 0,004$	Figura A.4.29
187%	10	$-0,22 \pm 0,02$	$-0,05 \pm 0,02$	$0,002 \pm 0,005$	Figura A.4.30

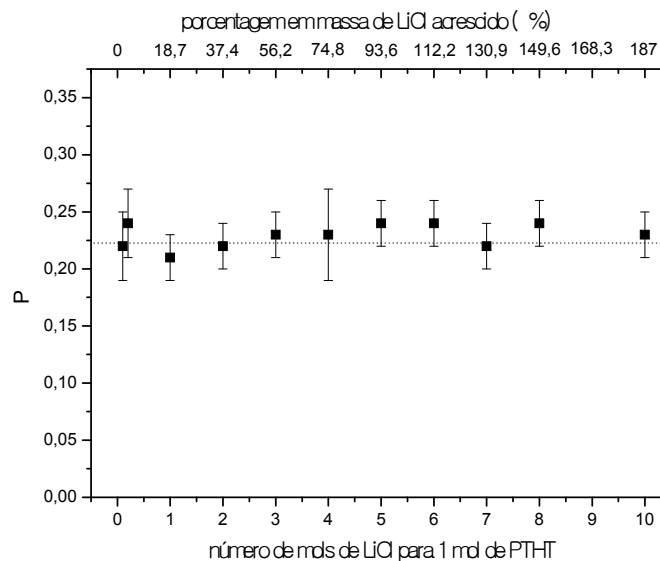


Figura 4.3.32 Grau de polarização da luz emitida pelo PTHT-LiCl, convertido à 200°C, em função da concentração de LiCl, gráfico construído a partir da tabela 4.3.17.

4.3.3 Conclusão

Novamente, temos um resultado surpreendente que é a emissão polarizada para filmes *casting*, que não possuem qualquer tipo de ordenamento molecular, sendo de se esperar uma emissão não polarizada. Mostramos que essa emissão polarizada está associada ao controle do processo de transferência de energia e/ou difusão de éxcitons. Também verificamos que a adição do LiCl ao PTHT praticamente não ocorre formação de agregados, até a concentração máxima possível para a adição deste, enquanto para o DBS, após uma certa concentração, ocorre a formação de agregados devido à propriedade desta molécula formar micelas. Vale a pena lembrar que o DBS é utilizado em produtos domésticos com esta finalidade para remoção de sujeiras, por exemplo. Também observamos como o tamanho do contra-íon do PTHT pode afetar a transferência de energia e/ou difusão de éxcitons devido ao espaçamento causado entre as cadeias poliméricas.

O conhecimento e o controle dos mecanismos de transferência de energia são fundamentais para uma melhora na eficiência da luminescência, sendo que já foi reportado na literatura a relação entre a concentração do DBS e do LiCl e a eficiência da emissão [98]. Deste modo, a técnica de elipsometria de emissão se mostrou útil para o estudo dos processos de transferência de energia, mostrando para qual concentração de contra-íon temos uma menor transferência de energia, onde o grau de polarização da emissão é maior. Desta maneira, a elipsometria de emissão nos permite determinar a melhor concentração de dopante para a síntese de filmes poliméricos. Tal resultado também foi verificado por Therézio e colaboradores [101].

4.4 O LAPPS 16 e os Metacrilatos

O aumento da eficiência luminosa tem desempenhado um papel fundamental para o desenvolvimento de materiais opto-eletrônicos [102]. Uma das maneiras de melhorar a eficiência é através do controle dos transportadores de cargas em blendas poliméricas[102-105], por exemplo. Neste capítulo estudaremos os efeitos do solvente e da matriz polimérica na transferência de energia utilizando a elipsometria de emissão.

4.4.1 Absorção e Fotoluminescência de Excitação (PLE)

A figura 4.4.1 mostra os espectros de absorção do Lapps16 com os seguintes metacrilatos PMMA, PEMA e PiPMA dissolvidos nos solventes: THF e tolueno. Verificamos que para o Lapps16/PMMA e Lapps16/PEMA, figuras 4.4.1-a e b, respectivamente, utilizando o THF como solvente há um alargamento e um deslocamento para o vermelho dos espectros de absorção, sendo este efeito mais evidente para o Lapps16/PMMA. Este alargamento e deslocamento para o vermelho pode estar associado com um maior número de espécies agregadas nestas amostras, sendo que já foi reportado na literatura a presença de espécies agregadas mesmo em soluções bem diluídas, sendo estas espécies responsável por uma baixa eficiência da luminescência [102,106]. Por outro lado, para o Lapps16/PiPMA (figura 4.4.1-c) os espectros de absorção são praticamente os mesmos para os dois solventes, tanto THF como tolueno.

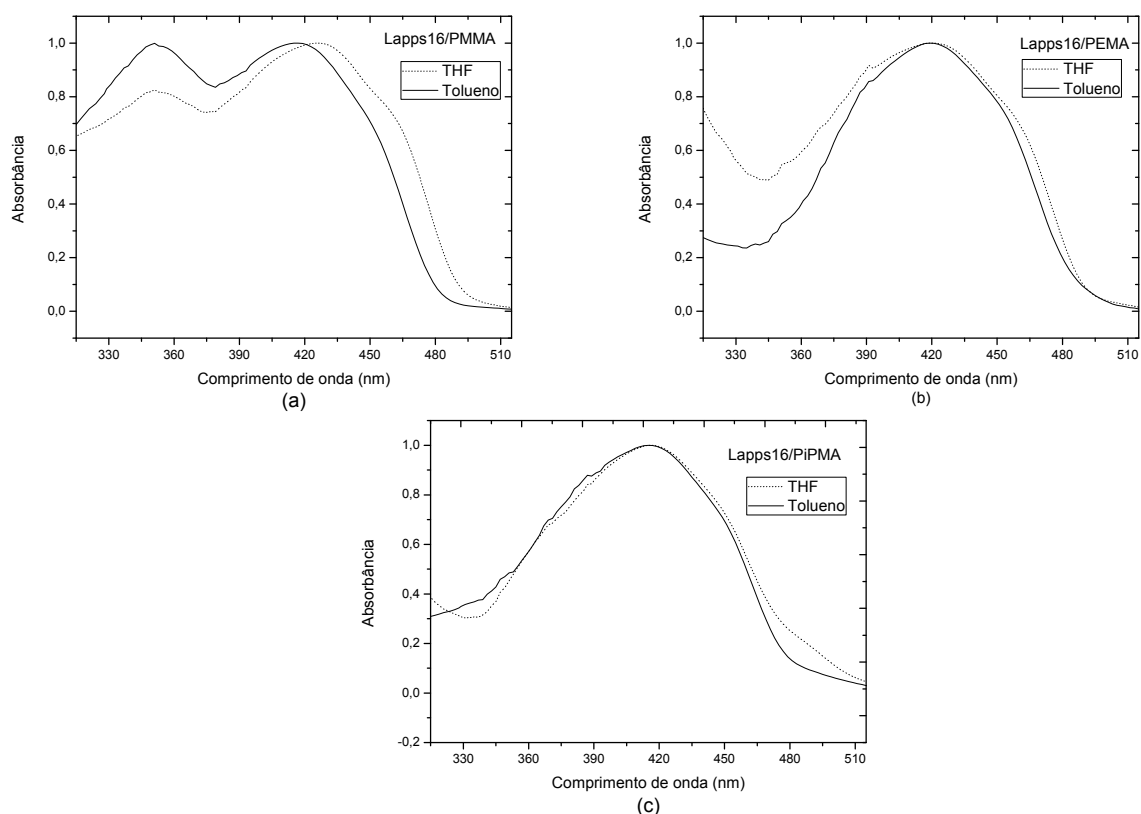


Figura 4.4.1 Absorção do Lapps16 com os seguintes metacrilatos (a) PMMA, (b) PEMA e (c) PiPMA em THF e em tolueno.

A figura 4.4.2 mostra os espectros de absorção do Lapps16 em função dos metacrilatos PMMA, PEMA e PiPMA utilizando o THF como solvente (figura 4.4.2-a) e o tolueno como solvente (figura 4.4.2-b). Verificamos que ao utilizarmos o THF como solvente o espectro do Lapps16/PMMA é o que apresenta um maior alargamento e um maior deslocamento para o vermelho, indicando que esta amostra possui uma maior quantidade de espécies agregadas. Para o Lapps16/PiPMA o espectro é mais deslocado para o azul, o que pode indicar que este apresenta uma menor quantidade de espécies desagregadas. Por outro lado, para as amostras Lapps16/PMMA, Lapps16/PEMA e Lapps16/PiPMA (figura 4.4.2-b), quando utilizamos o tolueno como solvente, as formas de linha dos espectros de absorção são praticamente as mesmas, mostrando, neste caso, que o número de espécies agregadas não depende da matriz polimérica utilizada. Estes resultados mostram que a utilização do solvente pode alterar significativamente a estrutura eletrônica dos polímeros conjugados. Em especial Quan e colaboradores [68] mostraram que alguns solventes, como o THF e o clorofórmio, têm uma solvatação preferencial dos grupos laterais, enquanto outros, como o clorobenzeno e o tolueno, solvatam principalmente a cadeia principal do polímero. Isto tem influência direta no empacotamento molecular e, conseqüentemente, na interação polímero-polímero. Finalmente isto afetará a eficiência de emissão do emissor de luz.

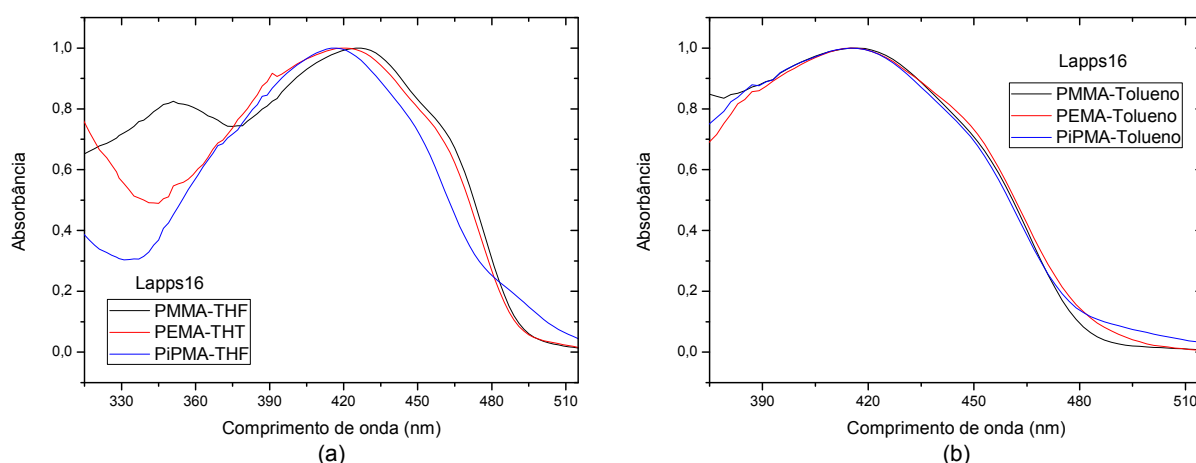


Figura 4.4.2 Espectros de absorção do Lapps16 em função dos metacrilatos utilizando (a) THF como solvente e (b) o tolueno como solvente.

A figura 4.4.3 mostra os espectros de absorção e de fotoluminescência de excitação (PLE) para as amostras Lapps16/PMMA, Lapps16/PEMA e Lapps16/PiPMA utilizando o THF como solvente. Para os filmes de Lapps16/PMMA e Lapps16/PEMA observamos que os espectros de PLE e absorção não apresentam uma justaposição, indicando que estas amostras apresentam, apesar da diluição e da matriz inerte, uma maior quantidade de espécies agregadas. Entretanto, em relação às amostras de Lapps16/PMMA e ao Lapps16/PEMA, fica difícil verificar qual amostra apresentaria uma maior espécie de agregados, comparando os espectros de PLE e absorção (figura 4.4.3-a e b). Estes indícios são mostrados na absorção e será corroborado posteriormente pelas medidas de elipsometria de emissão. Finalmente para a amostra de Lapps16/PiPMA observa-se uma boa justaposição de espectros indicando uma diminuição significativa de estados agregados.

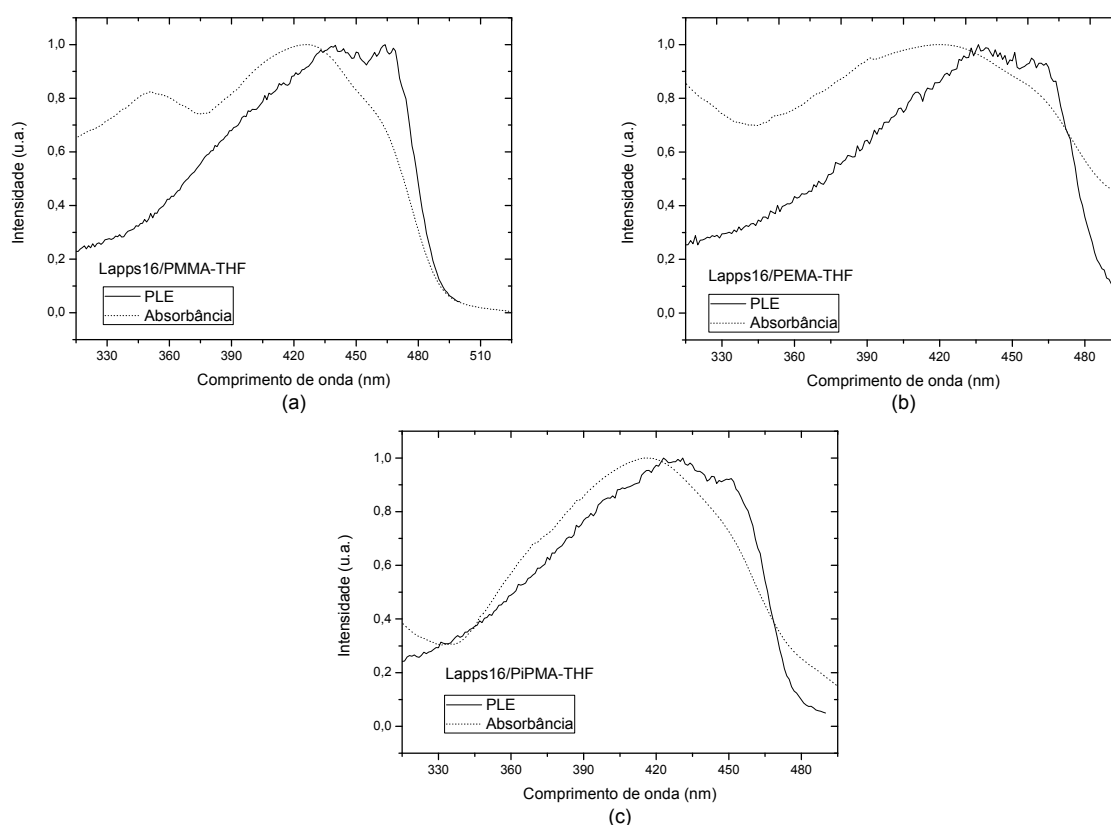


Figura 4.4.3 Espectros de absorção e PLE para as amostras de (a) Lapps16/PMMA (b) PEMA e (c) PiPMA utilizando o THF como solvente e sinal da PLE foi coletado em 510nm, 505nm e 500nm para as amostras de PMMA, PEMA e PiPMA, respectivamente.

Quando comparamos a PLE com a absorção para os metacrilatos dissolvidos em tolueno (figura 4.4.4), verificamos que, com exceção da amostra Lapps16/PMMA-tolueno, os espectros da absorção e PLE são praticamente justapostos, corroborando o fato verificado anteriormente para a absorção.

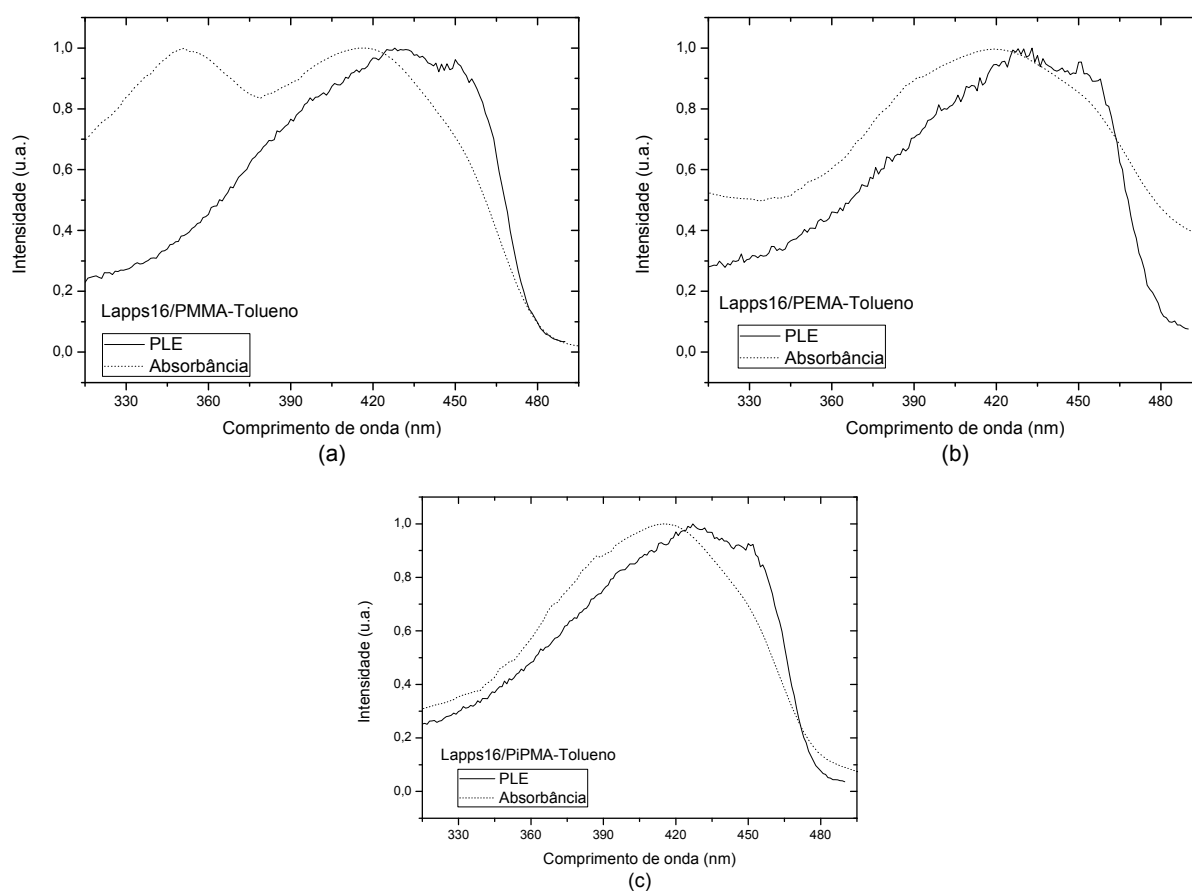


Figura 4.4.4 Espectros de absorção e PLE para as amostras de (a) Lapps16/PMMA (b) PEMA e (c) PiPMA utilizando o tolueno como solvente e o sinal da PLE foi coletado em $500nm$.

Também foram realizadas medidas de absorção polarizada, como foi descrito na seção 3.2.2, para o Lapps16 em diferentes matrizes poliméricas. As figuras 4.4.6, 4.4.7 e 4.4.8 mostram os espectros para o Lapps16/PMMA, o Lapps16/PEMA e o Lapps16/PiPMA, respectivamente, quando utilizado o THF (figuras a das figuras 4.4.6 à 4.4.8) e o tolueno (figuras b das figuras 4.4.6 à 4.4.8). Verificamos para todas as amostras de Lapps16 dissolvidos tanto em tolueno como em THF que não há diferença na forma de linha da absorção quando o polarizador está na horizontal ou na vertical, em relação ao referencial do laboratório. Deste modo, as moléculas

absorvem igualmente em qualquer direção, mostrando, desta maneira, que não há um ordenamento molecular em uma direção preferencial.

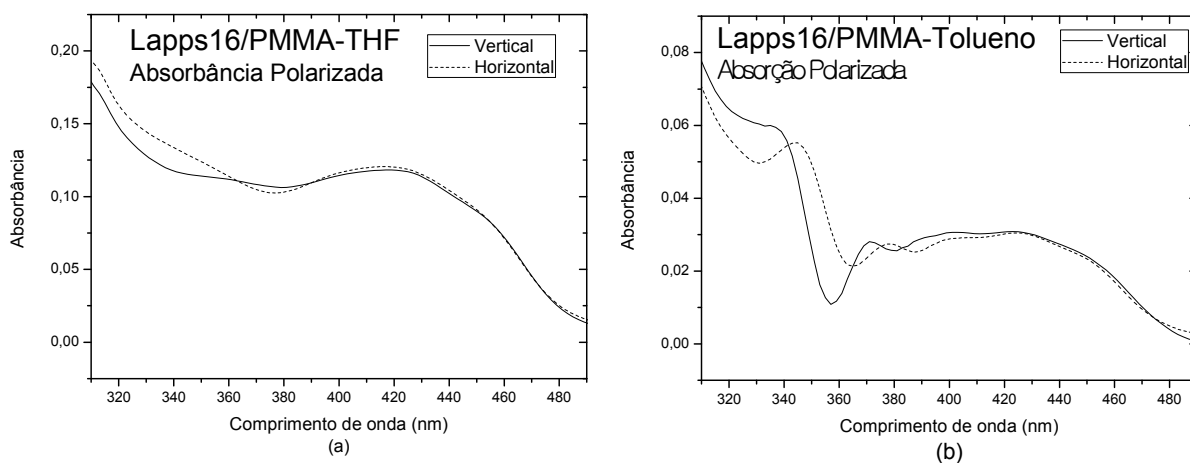


Figura 4.4.5 Espectros de absorção polarizada para o Lapps16/PMMA quando é utilizado o (a) THF e o (b) tolueno como solventes.

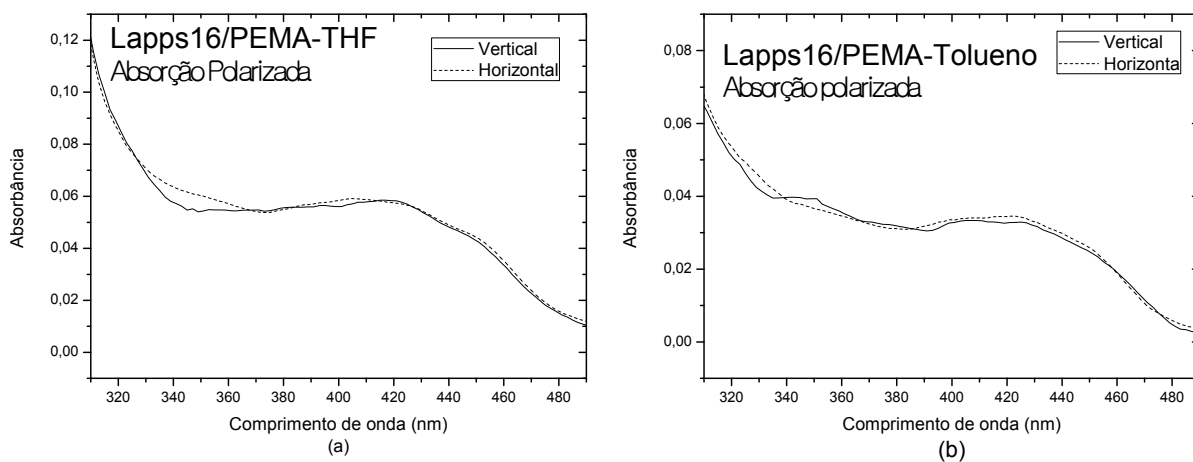


Figura 4.4.6 Espectros de absorção polarizada para o Lapps16/PEMA quando é utilizado o (a) THF e o (b) tolueno como solventes.

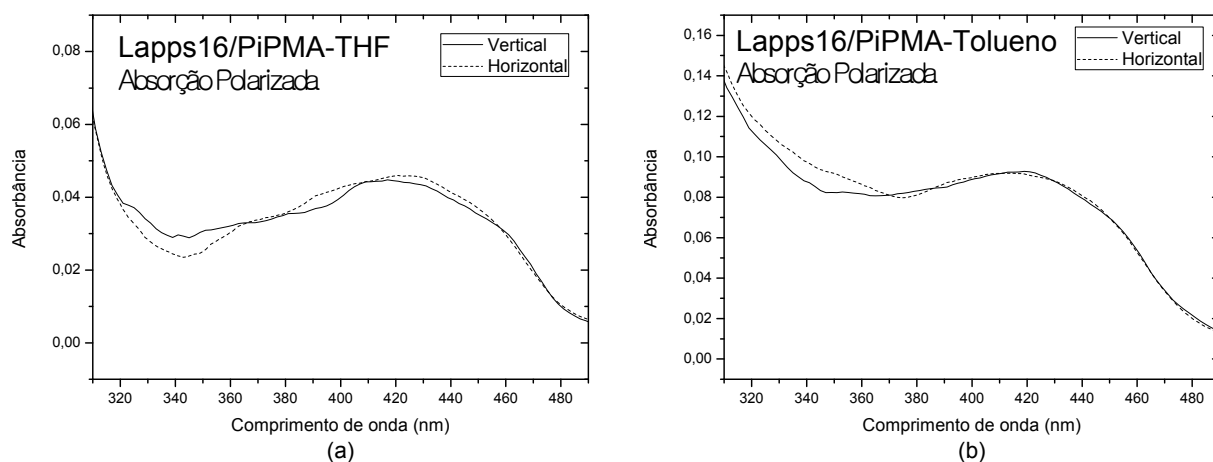


Figura 4.4.7 Espectros de absorção polarizada para o Lapps16/PiPMA quando é utilizado o (a) THF e o (b) tolueno como solventes.

O efeito do solvente na absorção pode ser devido ao fato do tolueno ser apolar com uma baixa constante dielétrica igual a 2,38 [93], enquanto o THF é um solvente polar com constante dielétrica em torno de 7,58 [93]. O PMMA é apolar com uma constante dielétrica em torno de 2,6 [107], desta maneira o tolueno dissolverá bem esta matriz polimérica, enquanto o THF não dissolverá bem nesta matriz. Para as outras matrizes poliméricas há um aumento do grupo lateral (veja figura 3.1.6), tornando-o mais polar e aumentando sua constante dielétrica, fazendo com que o THF dissolva melhor a matriz com o aumento do grupo lateral e, conseqüentemente, diminui as espécies agregadas. Para o tolueno, este tende a dissolver preferencialmente pela cadeia principal, que também é apolar. Logo, o aumento do grupo lateral não mudará significativamente os espectros de absorção, ou seja, os espectros de absorção são praticamente os mesmos para as matrizes poliméricas (PMMA, PEMA e PiPMA) quando se utiliza o tolueno como solvente.

4.4.2 Fotoluminescência e Fotoluminescência de Excitação (PLE)

A figura 4.4.8 mostra os espectros de fotoluminescência para o Lapps16 nos metacrilatos com THF (figura 4.4.8-a) e com tolueno (figura 4.4.8-b). Para o caso dos metacrilatos com THF, verificamos que a amostra do Lapps16/PMMA apresenta um maior deslocamento para o vermelho e um maior alargamento, indicando que esta amostra apresenta um maior número de espécies agregadas. A amostra Lapps16/PiPMA-THF apresenta o espectro mais estreito e mais

deslocado para o azul, corroborando o que foi visto na absorção. Para as amostras nos metacrilatos dissolvidos em tolueno, verificamos que as amostras de Lapps16/PMMA e Lapps16/PiPMA apresentam praticamente o mesmo espectro de PL, corroborando com o que foi observado nos espectros de absorção (figura 4.4.2-b). Entretanto, para o Lapps16 na matriz de PEMA dissolvida em tolueno verificamos um alargamento e um deslocamento para o vermelho do espectro de PL, o que, a princípio, indicaria um aumento das espécies agregadas, mas como foi visto na absorção tal fato não ocorre, como também será visto mais adiante nas medidas de elipsometria de emissão. Tal alargamento pode ocorrer talvez ao PEMA apresentar uma maior distribuição de estados conformacionais macromoleculares do Lapps16 na matriz do PEMA, devido a esta matriz apresentar uma maior distribuição do peso molecular.

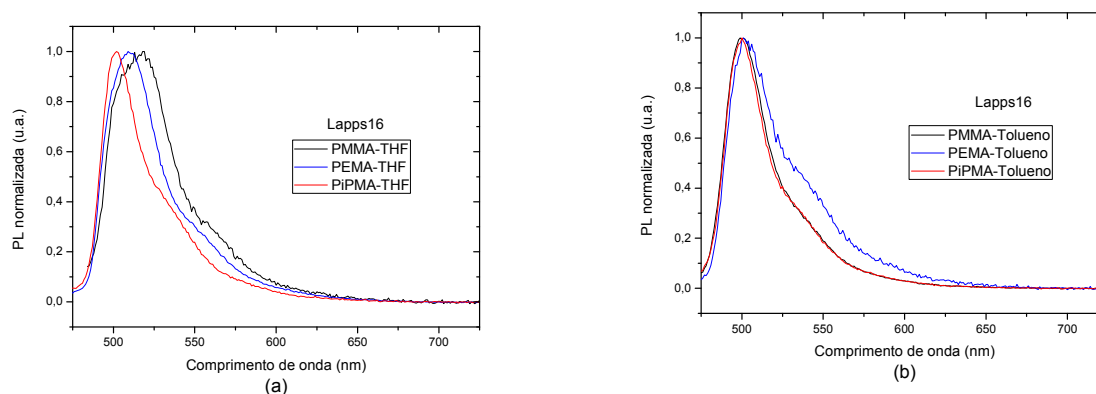


Figura 4.4.8 Medidas de fotoluminescência do Lapps16 em metacrilatos quando utilizados como solvente (a) o THF e (b) o tolueno.

A figura 4.4.9 mostra os espectros de PL e de PLE para o Lapps16 nos metacrilatos dissolvidos em THF. Verificamos que para a amostra Lapps16/PiPMA (figura 4.4.9-c) tem uma menor sobreposição do espectro de PL com o de PLE, indicando que a auto-absorção para este caso deve ser mínima, o que deve contribuir para o aumento da eficiência da PL, corroborando com o que foi dito para a absorção e para a PLE.

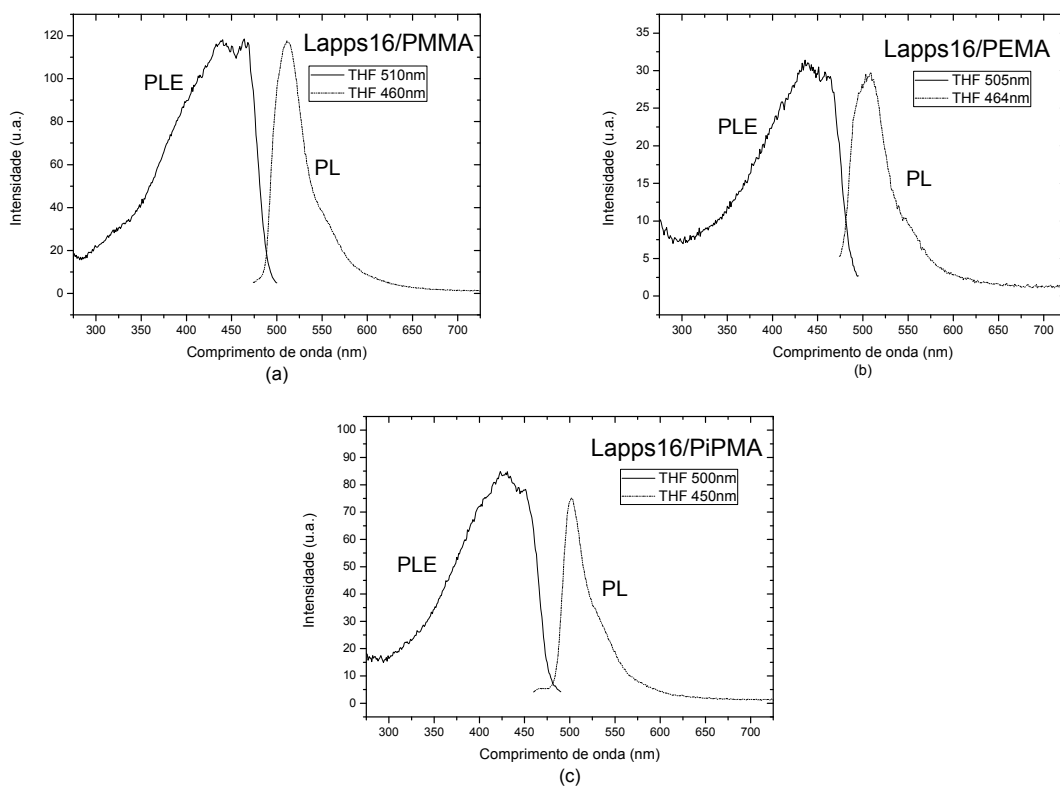


Figura 4.4.9 Medidas de fotoluminescência de excitação (PLE) e de fotoluminescência para as amostras de (a) Lapps16/PMMA, (b) Lapps16/PEMA e (c) Lapps16/PiPMA, quando utilizado o THF como solvente. Nas figuras estão indicados os comprimentos de onda em que o sinal de PLE foi coletado e o comprimento de onda de excitação para a PL.

Na figura 4.4.10 são mostrados os espectros de PLE e de PL para o Lapps16 nas matrizes de metacrilatos diluídas em tolueno. Neste caso, verificamos que para qualquer uma das amostras as sobreposições da PL com a PLE são pequenas e similares indicando uma auto-absorção pequena.

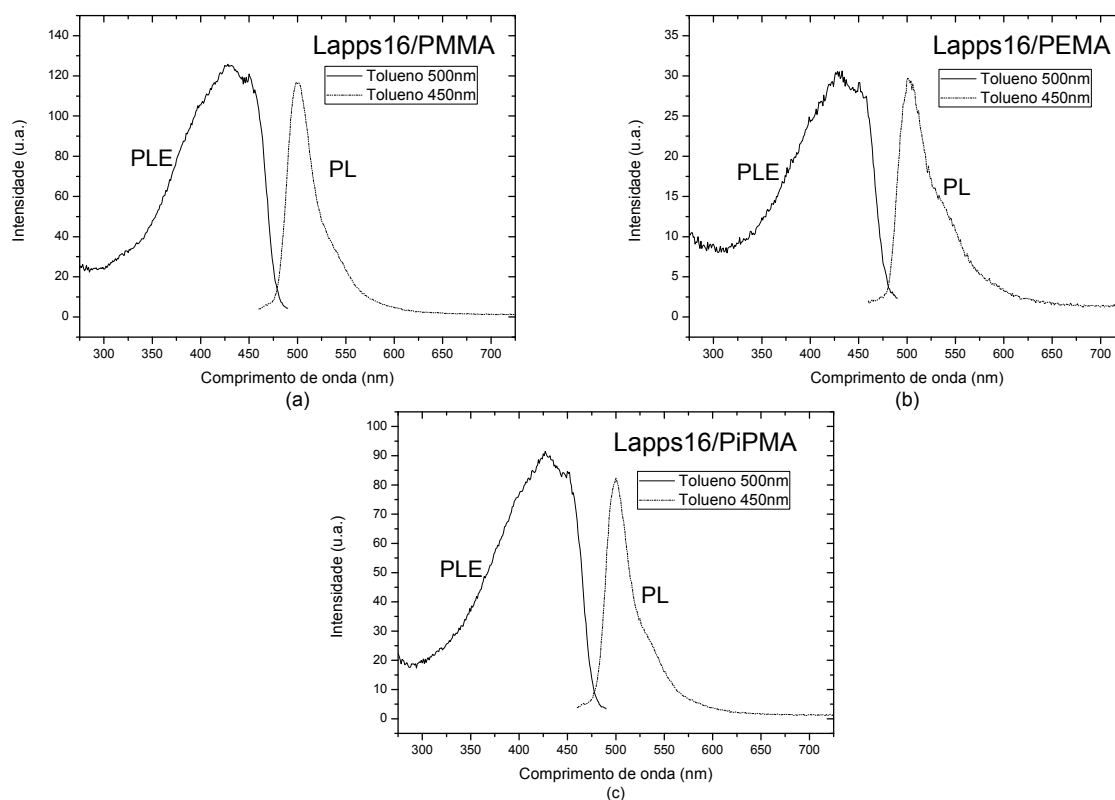


Figura 4.4.10 Medidas de fotoluminescência de excitação (PLE) e de fotoluminescência para as amostras de (a) Lapps16/PMMA, (b) Lapps16/PEMA e (c) Lapps16/PiPMA, quando utilizado o tolueno como solvente. Nas figuras estão indicados os comprimentos de onda em que o sinal de PLE foi coletado e o comprimento de onda de excitação para a PL.

4.4.3 A Elipsometria de Emissão

Como já foi dito anteriormente, as medidas de elipsometria de emissão nos permitem uma caracterização mais completa das amostras através do conhecimento do estado de polarização da luz emitida por estas. Neste caso, iremos inferir a respeito dos processos de transferência de energia entre cadeias poliméricas (Lapps16), medidas estas que corroborarão o que foi discutido na absorção e na fotoluminescência. As figuras 4.4.11 e 4.4.12 mostram os resultados de elipsometria de emissão para o Lapps16/PMMA quando utilizado o THF como solvente (figura 4.4.11) e o tolueno como solvente (figura 4.4.12), com excitação linearmente vertical (figuras a de 4.4.11 e de 4.4.12) e circular (figuras b de 4.4.11 e de 4.4.12). Os resultados para as outras amostras são mostrados nas figura A.5.1 à A.5.4. Quando utilizamos excitação circular (veja

figuras b de 4.4.11, de 4.4.12 e de A.5.1 à A.5.4) verificamos que a emissão é não polarizada, como era de se esperar, tal como foi verificado na absorção polarizada.

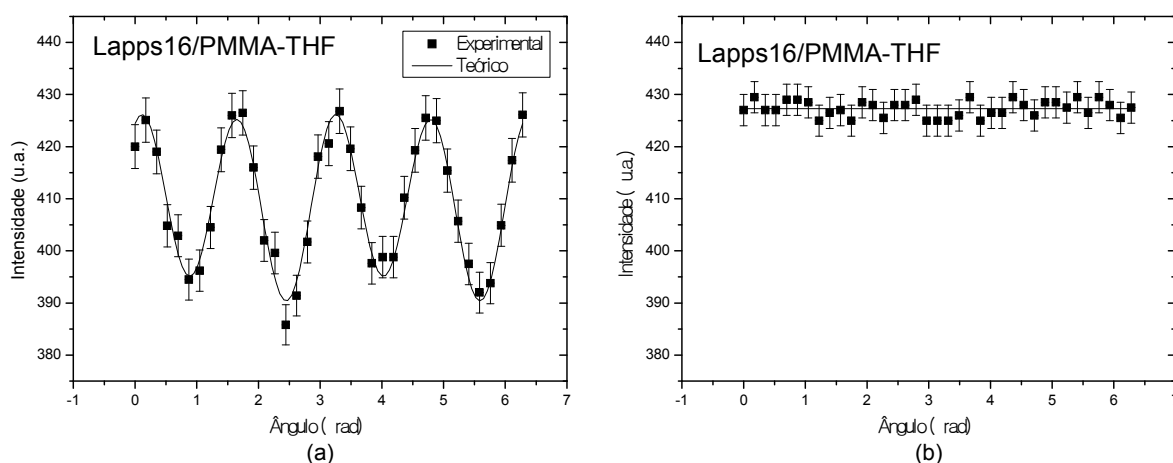


Figura 4.4.11 Medidas de elipsometria para o Lapps16/PMMA-THF. A amostra foi excitada em 450nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 505nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

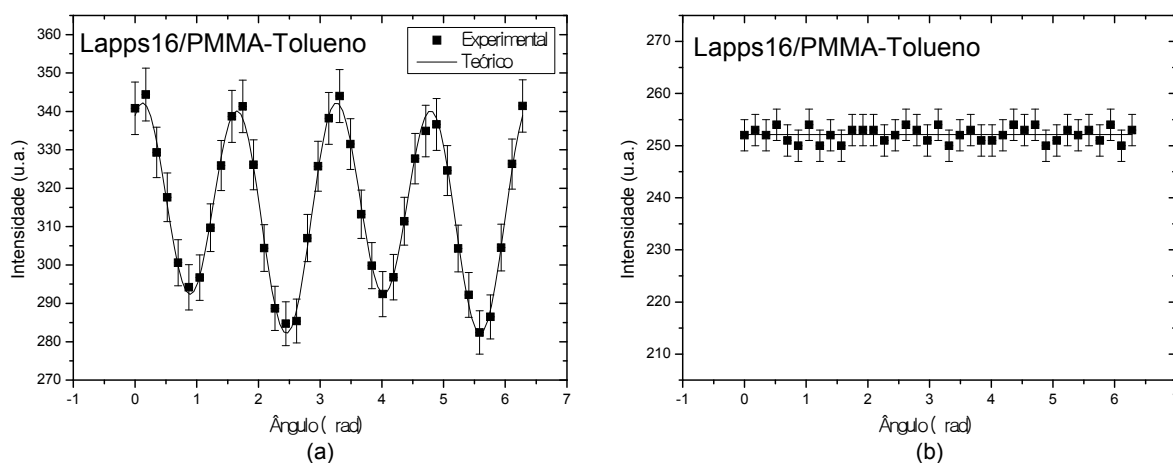


Figura 4.4.12 Medidas de elipsometria para o Lapps16/PMMA-Tolueno. A amostra foi excitada em 450nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 505nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

As tabelas 4.4.1 e 4.4.2 mostram os parâmetros de polarização (grau de polarização, parâmetros da elipse de polarização, fator de assimetria) e os parâmetros de Stokes,

respectivamente. Para as amostras de Lapps16 nas matrizes poliméricas dissolvidas em tolueno, verificamos que estas têm uma emissão parcialmente polarizada (grau de polarização em torno de 18%). Para a excitação circular a emissão é não polarizada, tal como absorção polarizada mostra que não há um ordenamento molecular. Portanto, esta emissão polarizada está associada aos processos de transferência de energia e/ou difusão dos éxcitons. Além disso, também verificamos que o grau de polarização para a luz emitida pelas amostras do Lapps16 em matrizes poliméricas dissolvidas em tolueno é praticamente a mesma, o que indica que, quando utilizado o tolueno como solvente, o Lapps16 é dissolvido nas matrizes de metacrilatos independente do tamanho do ramo lateral. Isto pode ser explicado lembrando que a constante dielétrica do PMMA é similar à do tolueno e que, tanto a cadeia principal, como o tolueno são apolares, fazendo com que o tolueno se dissolva, preferencialmente, pela cadeia principal. Entretanto, para as amostras do Lapps16 em matrizes de metacrilatos dissolvidas em THF observamos que o Lapps16/PEMA apresenta um menor grau de polarização, isso se deve a uma maior quantidade de espécies agregadas para esta amostra, que corrobora com que foi visto na absorção e na PL. Finalmente, para o Lapps16/PiPMA dissolvido em THF, verificamos que esta amostra é a que tem a emissão com maior grau de polarização, ou seja, os processos de transferência de energia para esta amostra deve ser a menor e conseqüentemente, ter a maior eficiência polarizada na direção de excitação. Isto se deve ao fato do PiPMA possuir um maior grupo lateral, o que aumenta o espaçamento entre as cadeias poliméricas, diminuindo assim o número de espécies agregadas e a probabilidade de transferência de energia entre cadeias adjacentes, o que justifica o aumento do grau de polarização da luz emitida pelo Lapps16/PiPMA dissolvido em THF.

Tabela 4.4.1 Grau de polarização, parâmetros da elipse de polarização e fator de assimetria para o Lapps16 em diferentes matrizes poliméricas com THF. Valores obtidos a partir das equações (2.3.4) e (2.4.3) à (2.4.7) e dos gráficos das figuras citadas na tabela.

Amostra	P	$\chi(^{\circ})$	$\psi(^{\circ})$	$\pm b/a$	g	Gráfico
Lapps16/PMMA-THF	$0,08 \pm 0,01$	$0,2 \pm 0,1$	11 ± 1	$0,003 \pm 0,002$	$-0,011 \pm 0,005$	Figura 4.4.11
Lapps16/PEMA-THF	$0,10 \pm 0,01$	$0,3 \pm 0,1$	13 ± 1	$0,005 \pm 0,002$	$-0,018 \pm 0,007$	Figura A.5.1
Lapps16/PiPMA-THF	$0,21 \pm 0,01$	$0,5 \pm 0,1$	13 ± 1	$0,009 \pm 0,002$	$-0,031 \pm 0,008$	Figura A.5.2
Lapps16/PMMA-Tolueno	$0,19 \pm 0,01$	$0,5 \pm 0,1$	12 ± 1	$0,009 \pm 0,002$	$-0,033 \pm 0,005$	Figura 4.4.12
Lapps16/PEMA-Tolueno	$0,18 \pm 0,01$	$0,6 \pm 0,1$	12 ± 1	$0,010 \pm 0,002$	$-0,037 \pm 0,008$	Figura A.5.3
Lapps16/PiPMA-Tolueno	$0,18 \pm 0,01$	$0,4 \pm 0,1$	9 ± 1	$0,006 \pm 0,003$	$-0,024 \pm 0,009$	Figura A.5.4

Tabela 4.4.2 Parâmetros de Stokes para o Lapps16 em diferentes matrizes poliméricas com THF. Valores obtidos a partir das equações (2.3.4) e (2.4.3) à (2.4.7) e dos gráficos das figuras citadas na tabela.

Amostra	S0	S1/ S0	S2/ S0	S3/ S0	Gráfico
Lapps16/PMMA-THF	$787,9 \pm 0,3$	$-0,08 \pm 0,01$	$-0,03 \pm 0,01$	$0,006 \pm 0,003$	Figura 4.4.11
Lapps16/PEMA-THF	$611,3 \pm 0,4$	$-0,09 \pm 0,031$	$-0,04 \pm 0,01$	$0,010 \pm 0,004$	Figura A.5.1
Lapps16/PiPMA-THF	$955,6 \pm 0,6$	$-0,19 \pm 0,01$	$-0,09 \pm 0,01$	$0,017 \pm 0,004$	Figura A.5.2
Lapps16/PMMA-Tolueno	$578,8 \pm 0,6$	$-0,17 \pm 0,01$	$-0,07 \pm 0,01$	$0,018 \pm 0,003$	Figura 4.4.12
Lapps16/PEMA-Tolueno	$864,9 \pm 0,6$	$-0,17 \pm 0,01$	$-0,07 \pm 0,01$	$0,021 \pm 0,005$	Figura A.5.3
Lapps16/PiPMA-Tolueno	$535,9 \pm 0,6$	$-0,17 \pm 0,01$	$-0,06 \pm 0,01$	$0,013 \pm 0,005$	Figura A.5.4

Também verificamos a partir das tabelas 4.4.1 e Tabela 4.4.2 que a elipticidade (χ) e a razão $\pm b/a$ que relaciona os eixos da elipse de polarização, que são relacionados entre si (veja equação 2.4.8), são pequenos. Isto mostra que um eixo da elipse de polarização é muito maior que o outro, indicando uma emissão linearmente polarizada. Além disso, verificamos que os valores dos parâmetros de Stokes S_2 e S_3 são pequenos em módulo, enquanto o parâmetro S_1 é consideravelmente, em módulo, maior e com sinal negativo, indicando uma emissão na direção vertical, ou seja, mesma direção da polarização da excitação. Esta emissão na mesma direção de polarização do laser de excitação mostra que os processos de transferência de energia e/ou difusão dos éxcitons dependem, no nosso caso, da matriz hospedeira e do solvente utilizado. Assim como o parâmetro S_3 , o valor do fator de assimetria (g) é pequeno, mostrando que praticamente não ocorre uma emissão circularmente polarizada. Por último, verificamos que o ângulo azimutal ψ é pequeno e praticamente o mesmo para todas as amostras. Esta inclinação se deve ao fato de que a emissão que detectamos é uma média das direções das cadeias fotoexcitadas, o que justifica uma pequena rotação da elipse de polarização. Neste caso, a pequena variação do ângulo azimutal em relação às diferentes amostras pode indicar alguma birrefringência, ou algum tipo de arranjo molecular, que, no momento, não foi possível estudar, ficando como objeto para um estudo futuro.

4.4.4 Conclusão

Novamente, a elipsometria de emissão foi capaz de inferir a respeito dos processos de transferência de energia e/ou difusão dos éxcitons, mostrando os efeitos do solvente e das blendas poliméricas. Neste caso, verificamos que para as matrizes poliméricas dissolvidas em tolueno, todas as amostras apresentam uma emissão polarizada, com praticamente o mesmo grau de polarização, não havendo influência das matrizes poliméricas. Entretanto, quando utilizamos o THF como solvente para os metacrilatos, verificamos, com exceção do Lapps16/PiPMA, que o grau de polarização diminui consideravelmente, mostrando que para este caso o tolueno seria um solvente melhor. Quando comparamos apenas as amostras de Lapps16 em matrizes poliméricas dissolvidas em THF, verificamos um aumento do grau de polarização e conseqüentemente uma menor transferência de energia e/ou difusão dos portadores com o aumento do ramo lateral, neste caso o Lapps16/PiPMA apresenta uma emissão com maior grau de polarização. Logo esta

amostra terá uma menor probabilidade de transferência de energia e uma maior eficiência luminosa.

Aqui a elipsometria de emissão se mostrou ser uma ferramenta útil para estudar o efeito dos solventes e das matrizes poliméricas nas blendas, bem como a formação de agregados e processos de transferência de energia e/ou difusão dos éxcitons.

5 Conclusões

Neste trabalho caracterizamos vários materiais luminescentes utilizando a técnica de elipsometria de emissão. Como vimos, a elipsometria de emissão nos permitiu estudar a anisotropia molecular, transição de fase, transferência de energia, solvatação, entre outras coisas, permitindo uma caracterização completa de materiais luminescentes, que nos dá uma gama muito ampla de estudos. Vale a pena ressaltar que a inclusão de um quarto de onda acromático foi de grande importância, pois nos permitiu analisar a emissão em vários comprimentos de ondas diferentes simultaneamente e permitiu analisar diferentes sistemas sem alterações no arranjo experimental. Além disso, a técnica de elipsometria de emissão nos propiciou, através dos parâmetros de Stokes, inferir a respeito do ordenamento molecular, calcular o fator de anisotropia e de assimetria da emissão, não sendo mais necessária a utilização de várias técnicas para a determinação destas grandezas. A elipsometria de emissão também mostrou ser capaz de determinar se há ou não uma anisotropia molecular e no caso de uma anisotropia molecular determinar a direção do alinhamento molecular. Não utilizamos medidas de dicroísmo circular (CD), entretanto mostramos que por esta técnica também seríamos capazes de caracterizar sistemas quirais.

Outro ponto importante no trabalho é que a técnica de elipsometria de emissão foi o uso da seletividade da excitação com luz linearmente polarizada, circularmente polarizada e com luz não polarizada. A excitação com luz não polarizada ou circularmente polarizada nos fornece informações a respeito do ordenamento molecular dos materiais luminescentes, como foi visto para o cristal líquido (seção 4.1), mostrando que para este caso há uma anisotropia molecular e ainda mais, mostrou a direção desta anisotropia, que é a mesma da emissão polarizada. Também, verificamos que para os cristais líquidos, quando excitamos com luz linearmente polarizada, a emissão é sempre na direção do alinhamento destes, não importando a direção de excitação, paralela ou perpendicular a este alinhamento. No caso da excitação ser perpendicular a este alinhamento, verificamos um decréscimo, em módulo, considerável no parâmetro de Stokes S_1 mostrando uma transferência de energia e/ou difusão dos portadores de éxcitons para a direção paralela. Além de nos informar a respeito da anisotropia molecular e transferência de energia, também mostramos que a elipsometria de emissão é um ferramenta útil no estudo de transição de

fases de sistemas ordenados fluorescentes, como foi visto para o caso dos cristais líquidos (seção 4.1).

A excitação linearmente polarizada nos permitiu estudar a difusão molecular e o efeito da solvatação para a solução de MEH-PPV (seção 4.2) e processos de transferência de energia e/ou difusão dos éxcitons controlados pelo espaçamento entre as cadeias poliméricas de PPV alterando seu contra-íon (seção 4.3). A técnica de elipsometria de emissão também nos permitiu verificar os efeitos dos solventes e das matrizes poliméricas nos processos de transferência de energia e/ou difusão dos éxcitons, como foi visto para o caso do Lapps16 (seção 4.4). De maneira concisa podemos afirmar que quando utilizamos uma excitação não polarizada ou circularmente polarizada, a elipsometria de emissão nos fornece informações a respeito da anisotropia molecular das amostras. Enquanto que, utilizando excitação linearmente polarizada, a elipsometria de emissão fornece informações a respeito dos processos de transferência de energia e/ou difusão dos portadores de carga.

Mostramos neste trabalho que a elipsometria de emissão pode caracterizar vários tipos de materiais diferentes, como sistemas poliméricos, líquido-cristalinos e blendas poliméricas e, ainda mais, mostrar os efeitos da solvatação, concentração de sal e de solventes. Como já foi dito no início deste trabalho, então, com a elipsometria de emissão é possível apenas com uma única técnica caracterizar completamente materiais luminescentes.

Como perspectivas futuras podemos estender o uso da técnica de elipsometria de emissão para a caracterização de outros materiais, como semicondutores inorgânicos. Também podemos estudar sistemas líquido-cristalinos onde temos as ranhuras feitas em cada substrato rodadas uma em relação à outra, por exemplo, como também estudar emissões circularmente polarizadas. Fazer um estudo da transferência de energia em função da densidade de estados, ou seja, em função do comprimento de onda da luz de excitação. Além disso, podemos também utilizar a técnica de elipsometria de emissão em um maior número de blendas poliméricas, verificando o efeito das matrizes poliméricas na transferência de energia. Também podemos estudar o ordenamento molecular e transição de fase de outros sistemas com anisotropia molecular. E para complementar, com a montagem da elipsometria de emissão podemos estudar também a luz refletida e transmitida, não exploradas neste trabalho.

6 Referências

- [1] WEDER, C. et al. Incorporation of photoluminescent polarizers into liquid crystal displays. **Science**, Washington, v. 279, n. 5352, p. 835-837, fev. 1998
- [2] MONTALI, A. et al. Polarizing energy transfer in photoluminescent materials for display applications. **Nature**, London, v. 392, n. 6676, p. 261-264, mar. 1998.
- [3] GRELL, M. e BRADLEY, DDC. Polarized luminescence from oriented molecular materials. **Advanced Materials**, Weinheim, v. 11, n. 11, p. 895-905, ago. 1999.
- [4] GRANSTROM, M. Novel polymer light-emitting diode designs using poly(thiophenes). **Polymers for Advanced Technologies**, Malden, v. 8, n. 7, p. 424-430, jul. 1997.
- [5] CIMROVÁ, V. et al. Polarized light emission from LEDs prepared by the Langmuir-Blodgett technique. **Advanced Materials**, Deerfield Beach, v. 8, n. 2, p.146, fev. 1996.
- [6] DYREKLEV, Peter et al. Polarized electroluminescence from an Oriented Substituted Polythiophene in a Light Emitting Diode. **Advanced Materials**, Gothenburg, v. 7, p. 43-45, mar. 1995.
- [7] NEHER, D. Substituted rigid rod-like polymers-building blocks for photonic devices. **Advanced Materials**, Deerfield Beach, v. 7, n. 8, p. 691-702, ago. 1995.
- [8] SHI, Y.; LIU, J.; YANG, Y. Device performance and polymer morphology in polymer light emitting diodes: The control of thin film morphology and device quantum efficiency. **Journal of Applied Physics**, Melville, v. 87, n. 9, p. 4254-4263, maio 2000.
- [9] NGUYEN, Thuc-Quyen et al. Control of Energy Transfer in Oriented Conjugated Polymer-Mesoporous Silica Composites. **Science**, Washington, v. 288, n. 2466, p. 652-656, abr. 2000.
- [10] BREEN, Craig A. et al. Polarized Photoluminescence from Poly(p-phenylene-ethynylene) via a Block Copolymer Nanotemplate. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 125, n. 33, ago. 2003.
- [11] CHEN, S.H. et al. Circularly polarized light generated by photoexcitation of luminophores in glassy liquid-crystal films. **Nature**, v. 397, n. 6719, p. 506-508.
- [12] PÅLSSON, Lars-Olof; VAUGHAN, Helen L. e MONKMAN, Andrew P. Polarized optical spectroscopy applied to investigate two poly(phenylene-vinylene) polymers with different side chain structures. **Journal of Chemical Physics**, Philadelphia, v. 125, n. 18, out. 2006.

- [13] PAGLIARA, Stefano et al. Enhancement of light polarization from electrospun polymer fibers by room temperature nanoimprint lithography. **Nanotechnology**, Bristol, v. 21, n. 21, 215304 p. 1-6, maio 2010.
- [14] Arbeloa, F. López e Martínez, V. Martínez. New fluorescent polarization method to evaluate the orientation of adsorbed molecules in uniaxial 2D layered materials. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, Osaka, v. 181, n. 1, p. 44-49, jul. 2006.
- [15] Arbeloa, F. López e Martínez, V. Martínez. Orientation of Adsorbed Dyes in the Interlayer Space of Clays.2 Fluorescence Polarization of Rhodamine 6G in Laponite Films. **Chemistry of Materials**, New York, v. 18, n. 6, p. 1407-1416, mar. 2006.
- [16] Wu, C.C. et. al. Polarized luminescence and absorption of highly oriented, fully conjugated, heterocyclic aromatic rigid-rod polymer poly-p-phenylenebenzobisoxazole. **Journal of Applied Physics**, New York, v. 95, n. 2, p. 417-423, jan. 2004.
- [17] VALEUR, Bernard. **Molecular Fluorescence**. New York: Wiley-VCH, 2002.
- [18] LAKOWICZ, Joseph R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1999.
- [19] ALLIPRANDINI FILHO, Paulo et al. Induced Secondary Structure in Nanostructured Films of Poly(p-phenylenevinylene). **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, Valencia, v. 9, n. 10, p. 5981-5989, out. 2009.
- [20] RICHARDSON, Frederick S. e RIEHL, JAMES P. Circularly Polarized Luminescence Spectroscopy. **Chemical Reviews**, Washington, v. 77, n. 6, p. 773-792, dez. 1977.
- [21] GUNDE, Kevin E. et al. Chiroptical Absorption and Luminescence Spectra of a Dissymmetric Osmium(II)-Polypyridyl Complex Containing an Optically Active Bis(bipyridine)-Type Ligand of Well-Defined Structural Chirality. **Inorganic Chemistry**, Washington, v. 36, n. 3, p. 426-434, jan. 1997.
- [22] TANG, Yiqiao; COOK, Timothy A e COHEN, Adam E. Limits on Fluorescence Detected Circular Dichroism of Single Helicene Molecules. **Journal of Physical Chemistry A**, Washington, v. 113, n. 22, p. 6213-6216, jun. 2009.
- [23] COLLETT, Edward. **Polarized Light: Fundamentals and Applications**. New York: Marcel Dekker, Inc, 1993.
- [24] CHANDRASEKHAR, S. On the Radiative Equilibrium of a Stellar Atmosphere.X. **Astrophysical Journal**, Ontario, v. 103, p. 351-370, 1946.
- [25] ROTHEN, Alexandre. The Ellipsometer, an Apparatus to Measure Thicknesses of Thin Surface Films. **The Review of Scientific Instruments**, Argonne, v. 16, n. 2, p. 26-30, fev. 1945.

- [26] LIU, Zhuang et. al. Near-field ellipsometry for thin film characterization. **Optics Express**, New York, v. 18, n. 4, p. 3298-3310, fev. 2010.
- [27] FANCHINI, Giovanni et. al. Optical Anisotropy in Single-Walled Carbon Nanotube Thin Films: Implications for Transparent and Conducting Electrodes in Organic Photovoltaics. **Nano Letters**, New York, v. 8, n. 8, p. 2176-2179, ago. 2008.
- [28] MERIAUDEAU, F.et. al. Polarization Imaging for Industrial Inspection. **Image Processing: Machine Vision Applications**, New York, v. 6813, p. 681308-01 - 681308-1, mar. 2008.
- [29] KRISHNAN, S.; HAMPTON, S. e AZZAM R.M.A. Spectroscopic ellipsometry using the grating division-of-amplitude photopolarimeter (G-DOAP). **Thin Solid Films**, Lausanne, v. 455, p. 24-32, maio 2004.
- [30] COMPAIN Eric e DREVILLON, Bernard. Complete high-frequency measurement of Mueller matrices based on a new coupled-phase modulator. **The Review of Scientific Instruments**, Argonne, v. 68, n. 7, p. 2671-2680, jul.1997.
- [31] FORCHT K. et al. Incoherent superposition in ellipsometric measurements. **Thin Solid Films**, Lausanne, v. 302, n. 1-2, p. 43-50, jun. 1997.
- [32] NGUYEN, N.V. et. al. Error correction for calibration and data reduction in rotating-polarizer ellipsometry - applications to a novel multichannel ellipsometer. **Journal of the Optical Society of America A**, Washington, v. 8, m. 6, p. 919-931, jun. 1991.
- [33] COLLINS RW. Automatic Rotating Element Ellipsometers - Calibration, Operation, and Real-Time Applications. **The Review of Scientific Instruments**, Argonne, v. 61, n. 8, p. 2029-2062, ago. 1990.
- [34] PIERCE, D.T. et al. Polarized light emission from the metal-metal STM junction. **Applied Physics A-Materials Science & Processing**, Heidelberg, v. 66, p. S403-S406, mar. 1998.
- [35] HEGEDUS, Ramon; SZEL, Gyozo e HORVATH, Gabor. Imaging polarimetry of the circularly polarizing cuticle of scarab beetles (Coleoptera : Rutelidae, Cetoniidae). **Vision Research**, Amsterdam, v. 46, n. 17, p. 2786-2797, set. 2006.
- [36] CONGER, B.M.; MASTRANGELO; J.C.; CHEN; S.H. Fluorescence behavior of low molar mass and polymer liquid crystals in ordered solid films. **Macromolecules**, Washington, v.30, n. 14, p.4049-4055, jul.1997.
- [37] ALLIPRANDINI FILHO, Paulo. **Efeitos de Ordenamento na Polarização da Luz Emitida por Filmes de Polímeros Semicondutores**. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia 2007.

- [38] MONOBE, H. et al. Infrared photoinduced alignment change for triphenylene-based columnar liquid crystals by using free electron laser. **Thin Solid Films**, Lausanne, v. 438-439, p. 418-422, ago. 2003.
- [39] KAITO, A.; NAKAYAMA, K.; KANETSUNA H. Infrared Dichroism and Visible-Ultraviolet Dichroism Studies on Roller-Drawn Polypropylene and Polyethylene Sheets. **Journal of Macromolecular Science-Physics**, New York, v. B26, n. 3, 1987
- [40] ZÍLIO, Sérgio C. **Óptica Moderna: Fundamentos e Aplicações**. São Carlos: Compacta Gráfica Editora, 2009.
- [41] YEH, Pochi e GU, Claire. **Optics of Liquid Crystals Displays**. New Jersey: Jon Wiley & Sons, Inc., 2010.
- [42] YARIV, Amnon, YEH, Pochi. **Photonics: Optical Electronics in Modern Communications**. New York: Oxford University Press, 2007.
- [43] BORN, Max; WOLF, Emil. **Principles of Optics**. New York: Cambridge University Press, 1999.
- [44] HECHT, Eugene. **Optics**. San Francisco: Addison Wesley, 2002.
- [45] EYRING, Henry; LIU, Han-Chung e CALDWELL, Dennis. Optical Rotatory Dispersion and Circular Dichroism. **Chemical Reviews**, Washington, vol. 8, n. 8, set. 1968.
- [46] RIEHL, James P. e MULLER, Gilles. Circularly Polarized Luminescence Spectroscopy From Lanthanide Systems. In: GSCHNEIDNER, K.A. Jr.; BUNZLI, J.-C.G. e PECHARSKY, V.K.; Eds. **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**, Maryland Heights: Elsevier B.V., 2005. v. 34, cap. 220, p. 289-357.
- [47] DEKKERS, H. P. J. M. Circularly Polarized Luminescence: A Probe for Chirality in the Excited State. In: BEROVA, N.; NAKANISHI, K. e WOODY, R. W., Eds. **Circular Dichroism: Principles and Applications**. New York: Wiley-VCH: 2000, cap. 7, p. 185-215.
- [48] CONGER, B.M.; MASTRANGELO; J.C.; CHEN; S.H. Fluorescence behavior of low molar mass and polymer liquid crystals in ordered solid films. **Macromolecules**, Washington, v.30, n. 14, p.4049-4055, jul.1997.
- [49] LANGEVELD-VOSS, B. M. W. et al. Circular Dichroism and Circular Polarization of Photoluminescence of Highly Ordered Poly {3,4-di[(S)-2-methylbutoxy]thiophene}. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v.118, n. 20, p.4908-4909, maio 1996.
- [50] ALLIPRANDINI FILHO, Paulo et. al. Measurement of the Emitted Light Polarization State in Oriented and Non-Oriented PPV Films. **Macromolecular Symposia**, Weinheim, v. 245 246, n. 1, p. 406-409, fev. 2007.

- [51] AZZAM, R. M.A. e BASHARA, N. M. **Ellipsometry and Polarized Light**. Amsterdam: North Holland Company, 1997.
- [52] THERÉZIO, Eralci Moreira et al. Thickness and Annealing Temperature Effects on the Optical Properties and Surface Morphology of Layer-by-Layer Poly(p-phenylenevinylene)+Dodecylbenzenesulfonate Films. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, Malden, v. 49, n. 3, p. 206-213, fev. 2011.
- [53] REINITZER, F. Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins. **Monatshefte für Chemie**. v. 9, p. 421-441, dez. 1888.
- [54] LEHMANN, O. Z. Phys. Über für fließende Krystalle. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**. v. 4, p. 462-472, 1889.
- [55] BECHTOLD, Ivan Helmuth. **Efeito de Superfície e Confinamento na Ordem de Cristais Líquidos**. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.
- [56] COLLINGS, Peter J.; HIRD, Michael. **Introduction to Liquid Crystals**. London: Taylor & Francis Ltd, 1997.
- [57] CHANDRASEKHAR, S. **Liquid Crystals**. New York: Cambridge University Press, 1977.
- [58] SCHARF, Toralf. **Polarized Light in Liquid Crystals and Polymers**. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.:2007.
- [59] Prisma: à luz da física. **Cristais líquidos: Um estado híbrido da matéria**. Disponível em: <http://cftc.cii.fc.ul.pt/PRISMA/capitulos/capitulo3/modulo7/topico2.php>. Acesso em 06 fev. 2009.
- [60] GENNES, P.G.; PROST, J. **The Physics of Liquid Crystal**. New York: Oxford University Press, 2001.
- [61] KROIN, Teodósio. Cristais Líquidos. **Caderno Catarinense de Ensino de Física**, Florianópolis, v.2, n.1, p.25-30, abr. 1985
- [62] HIRD, Micahel; COLLINGS Peter J. **Introduction to Liquid Crystals**. London: Taylor & Francis, 1997.
- [63] GRAY, G.W.;WINSON, P.A. **Liquid Crystals and Plastic Crystals**. New York: Ellis Horwood Limited, 1974.v. 1.
- [64] BECHTOLD, Ivan Helmuth.Cristais líquidos: Um sistema complexo de simples aplicação. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, São Paulo, v. 27, n. 3, p.333-342, jul./set. 2005.

- [65] SOUZA, Valdeci Pereira Mariano de. **Estudos das Propriedades Elétricas não Lineares de Polímeros Conjugados**. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2003.
- [66] BURROUGHES, J.H. et al. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. **Nature**, London, v.347, p. 539-541, out. 1990.
- [67] NOGUEIRA, Sandra Lúcia. **Estudos das Propriedades Ópticas, Estruturais e Elétricas do Compósito: MEHPPV/SWNT**. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2008.
- [68] QUAN, Shanyu et al. Solvent and concentration effects on fluorescence emission in MEH-PPV solution. **European Polymer Journal**, Amsterdam, v. 42, p. 228-233, jan.2006.
- [69] SCHWARTZ, Benjamin J. Conjugated Polymers as Molecular Materials: How Chain Conformation and Film Morphology Influence Energy Transfer and Interchain Interactions. **Annual Review of Physics Chemistry**, Palo Alto, v. 54, p. 141-172, jan. 2003.
- [70] CONWELL, E. M.; PERLSTEIN, J. e Shaik S. Interchain photoluminescence in poly(phenylene vinylene) derivatives. **Physical Review B**, New York, v. 54, p. R.2308-R.2310, jul. 1996.
- [71] FERREIRA, M.; CHEUNG, J.H. e RUBNER M.F. Molecular self-assembly of conjugated polyions: a new process for fabricating multilayer thin film heterostructures. **Thin Solid Films**, Lausanne, v. 244, n.1-2, maio 1994.
- [72] MARLETTA, Alexandre. **Propriedades Ópticas de Semicondutores Orgânicos à Base de Polímeros emissores de Luz**. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.
- [73] VIEIRA A. A. et al. Luminescent 2,1,3-benzothiadiazole-based liquid crystalline compounds. **Journal of Molecular Structure**, Amsterdam, v. 875, n. 1-3, p. 364-371, mar. 2008.
- [74] Bechtold, I.H. et al. Liquid Crystals, Rubbing-induced charge domains observed by electrostatic force microscopy: effect on liquid crystal alignment. **Liquid Crystals**, London, p. 591-598, maio 2003.
- [75] CUMPSTON B.H. e JENSEN KF. Photo-oxidation of electroluminescent polymers. **Trends in polymer science**, Oxford, v. 4, n. 5, p.151-157, maio 1996.
- [76] PAPADIMITRAKOPOULOS, F. et al. Thermal and photochemical origin of carbonyl group defects in poly-(p-phenylenevinylene). **Molecular crystals and liquid crystals science and technology section a-molecular crystals and liquid crystals**, Berks, v. 256, p. 663-669, 1994.
- [77] PETTY, Michael C. **Langmuir-Blodgett films – an introduction**. New York: Cambridge University Press, 1996.

- [78] HANN, R. A. Molecules for langmuir-blodgett-film formation. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series A-Mathematical Physical and Engineering Sciences**, London, v. 330, n. 1610, p.141-142, fev. 1990.
- [79] OLIVEIRA JR., O.N. Langmuir-Blodgett films – properties and possible applications. **Brazilian Journal of Physics**, São Paulo, v. 22, p.6, 1990.
- [80] ROTHBERG, L.J. et al. Photophysics of phenylenevinylene polymers. **Synthetic metals**, Lausanne, v. 80, n. 1, p. 41-58, jun. 1996.
- [81] GLOGAUER, Arnaldo. **Síntese e Caracterização Fotofísica de dois Copolímeros Eletroluminescentes: Um Completamente Conjugado e Outro Multibloco tendo como Unidade Cromofórica o Fluoreno-Vinileno-Fenileno**. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.
- [82] GHANADZADEH, A.; GHANADZADEH H. e Ghasmi G. On the molecular structure and aggregative properties of Sudan dyes in the anisotropic host. **Journal of Molecular Liquids**, New York, v. 88, n. 2-3, nov. 2000.
- [83] LAQUA, K.; MELHUISE, W.H. e ZANDER M. Molecular Absorption-Spectroscopy, Ultraviolet and Visible (UV VIS). **Pure and Applied Chemistry**, Research Triangle Park, v. 60, n. 9, p. 1446-1460, set. 1988.
- [84] GORE, Michael G. **Spectrophotometry Spectrofluorimetry: A Practical Approach**. New York: Oxford University Press, 2000.
- [85] ANJOS, Paulo N.M.; PEREIRA, Ernesto C. e GOBATO, Yara G. Energy transfer in the photoluminescence of poly(3-thiophene acetic acid)-poly(vinyl alcohol) blends. **Polymer**, Maryland Heights, v. 4, n. 4, p. 1187-1196, fev. 2006.
- [86] ALLIPRANDINI FILHO, Paulo et al. Partially polarized fluorescence emitted by MEHPPV in solution. **Chemical Physics Letters**, Maryland Heights, v. 469, n. 1-3, p. 94-98, fev. 2009.
- [87] INNES, R.A. e SAMBLES, J.R. Optical non-linearity in liquid-crystals using surface plasmon-polaritons. **Journal of Physics-Condensed Matter**, Bristol, v. 1, n. 5, p. 6231-6260, set. 1989.
- [88] MARLETTA, A.; GONÇALVES, Vanessa C. e BALOGH, Débora T. Effect of temperature on emission of MEH-PPV/PS solid-state solution. **Journal of Luminescence**, New York, v. 116, n. 1-2, p. 87-93, jan.-fev. 2006.
- [89] YAN, M. et al. Defect quenching of conjugated polymer luminescence. **Physical Review Letters**, New York, v. 73, n. 5, p. 744-747, ago. 1994.

- [90] SHI, Y.; LIU, J e YANG, Y. Device performance and polymer morphology in polymer light emitting diodes: The control of thin film morphology and device quantum efficiency. **Journal of Applied Physics**, New York, v. 87, n. 9, p. 4254-4263, maio2000.
- [91] CHANG, R. et al. Experimental and theoretical investigations of absorption and emission spectra of the light-emitting polymer MEH-PPV in solution. **Chemical Physics Letter**, Maryland Heights, v. 317, n. 1-2, p. 142-152, jan. 2000.
- [92] EISFELD, A. e BRIGGS, J.S. The J- and H-bands of organic dye aggregates. **Chemical Physics**, Maryland Heights, v. 324, n. 2-3, p. 376-384, maio 2006.
- [93] WitekMozga`s Webpages. **Physicochemical Properties of Popular Liquids**. Disponível em: <http://www.trimen.pl/witek/ciecz/liquids.html>. Acesso em 18 de junho de 2010.
- [94] PADMANABAN, G. e RAMAKRISHNAN S. Conjugation length control in soluble poly[2-methoxy-5-((2'-ethylhexyl)oxy)-1,4-phenylenevinylene](MEHPPV): Synthesis, optical properties, and energy transfer. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 122, n. 10, 2244-2251, mar. 2000.
- [95] DHANABALAN, A. et al. Storage Studies of Langmuir–Blodgett (LB) Films of Methacrylate Copolymers Derivatized with Disperse Red-13. **Macromolecules**, Washington, v. 32, n. 15, p. 5277-5284, ago.1999
- [96] MENDONÇA, C.R. et al. Dichroism induced by photoisomerization of aniline tetramers in polymeric films. **Advanced Materials**, Weinheim, v. 12, n. 15, p. 1126-1129, ago. 2000.
- [97] MENDONÇA, C.R. et al. Dichroism induced by photoisomerization of aniline tetramers in polymeric films. **Advanced Materials**, Weinheim, v. 12, n. 15, p. 1126-1129, ago. 2000.
- [98] MARLETTA, Alexandre e AKCELRUD, Leni. Interchain interactions effects on emission efficiency of poly(p-phenylene vinylene) films. **Journal of Luminescence**, New York, v. 129, n. 7, p. 672-678, jul. 2009.
- [99] AGUIAR, M et al. Spectroscopic Evidence for Aggregation of Stilbene Derivatives in Solution. **Journal of PhotoScience**, London, v. 10, n. 1, p. 149-15, 2003.
- [100] MARLETTA, Alexandre et al. Self-assembly of poly(p-phenylene vinylene) using long chain counter-ion: a new process for fabrication of multilayer thin films heterostructures. **Synthetic Metals**, Lausanne, v. 21, n. 1-3, p. 1447-1448, mar. 2001.
- [101] THERÉZIO, Eralci M. et al. Electrochemical Synthesis Optimization of Conjugated Polymers using Emission Ellipsometry Technique. não publicado.
- [102] TOZONI, José Roberto et al. De-aggregation of polyfluorene derivative by blending with a series of poly(alkyl methacrylate)s with varying sidegroup sizes. **European Polymer Journal**, Amsterdam, v. 45,n. 8, p. 2467-2477, ago. 2009.

[103] BECKER, K. e LUPTON, JM. Efficient light harvesting in dye-endcapped conjugated polymers probed by single molecule spectroscopy. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 128, n. 19, p. 6468-6479, maio 2006.

[104] HIDE, F. et al. New developments in the photonic applications of conjugated polymers. **Accounts of Chemical Research**, Washington, v. 30, n. 10, p. 430-436, out. 1997.

[105] WANG, H.L. et al. Controlled unidirectional energy transfer in luminescent self-assembled conjugated polymer superlattices. **Chemical Physics Letters**, Maryland Heights, v. 315, n. 3-4, p. 173-180, dez. 1999.

[106] TOZONI, José Roberto et al. De-aggregation of a polyfluorene derivative in clay nanocomposites: A photophysical study. **European Polymer Journal**, Amsterdam, v. 47, n. 12, p. 2259-2265, dez. 2011.

[107] BRANDRUP, J; IMMERGUT, E. E. e GRULKE, E.A. **Polymer Handbook**. New York: Wiley, 1991.

7 Apêndices

A. Gráficos

A.1 Cristal Líquido

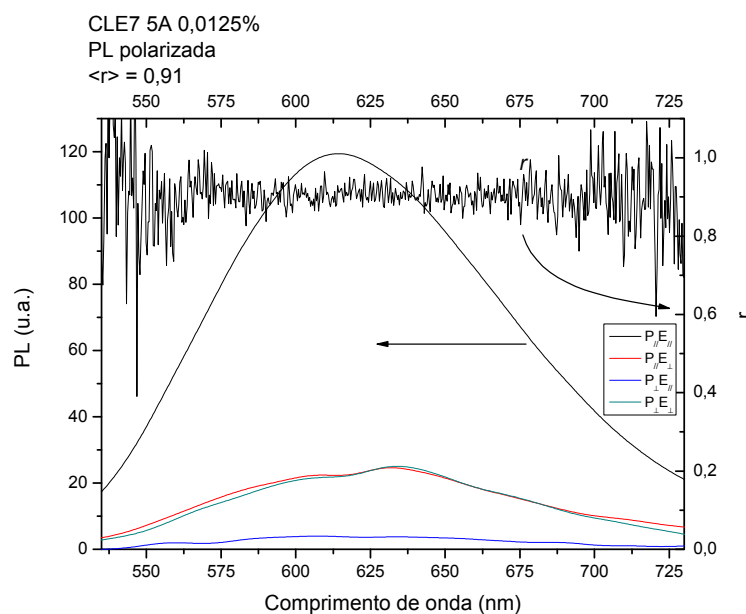


Figura A.1.1 Espectro de fotoluminescência polarizada para o benzotriazol 5A dissolvido no CL E7 com concentração molar de 0,0125%. A amostra foi excitada com luz polarizada linearmente paralela (P_{\parallel}) e perpendicular (P_{\perp}) à direção de alinhamento e a luz emitida foi coletada com o polarizador paralelo (E_{\parallel}) e perpendicular (E_{\perp}) à direção de alinhamento.

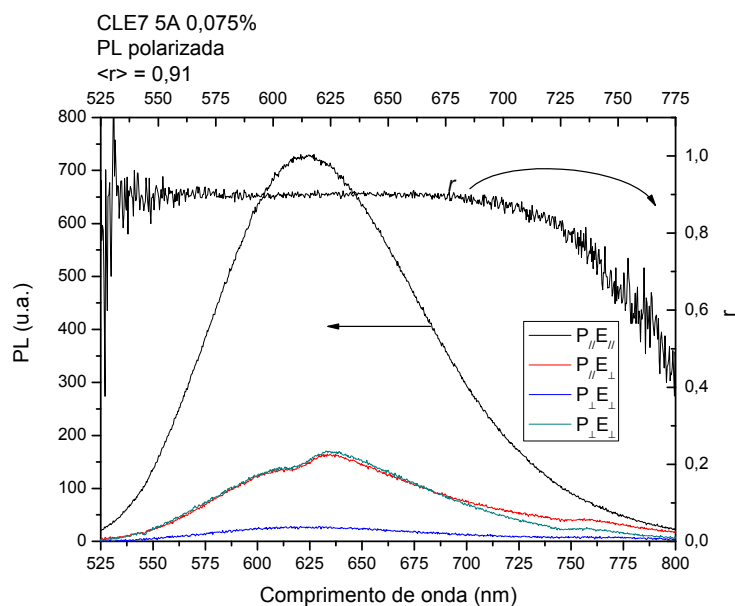


Figura A.1.2 Espectro de fotoluminescência polarizada para o benzotiadiazol 5A dissolvido no CL E7 com concentração molar de 0,075%. A amostra foi excitada com luz polarizada linearmente paralela (P_{\parallel}) e perpendicular (P_{\perp}) à direção de alinhamento e a luz emitida foi coletada com o polarizador paralelo (E_{\parallel}) e perpendicular (E_{\perp}) à direção de alinhamento.

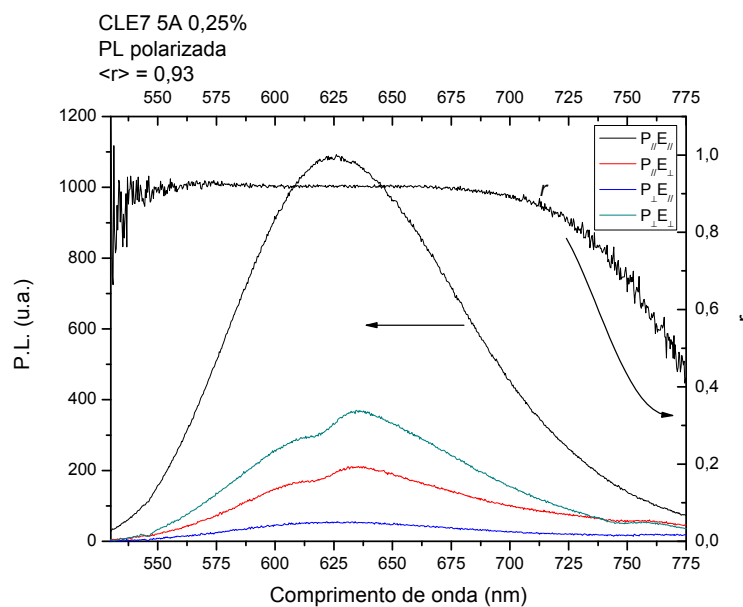


Figura A.1.3 Espectro de fotoluminescência polarizada para o benzotiadiazol 5A dissolvido no CL E7 com concentração molar de 0,25%. A amostra foi excitada com luz polarizada linearmente paralela (P_{\parallel}) e perpendicular (P_{\perp}) à direção de alinhamento e a luz emitida foi coletada com o polarizador paralelo (E_{\parallel}) e perpendicular (E_{\perp}) à direção de alinhamento.

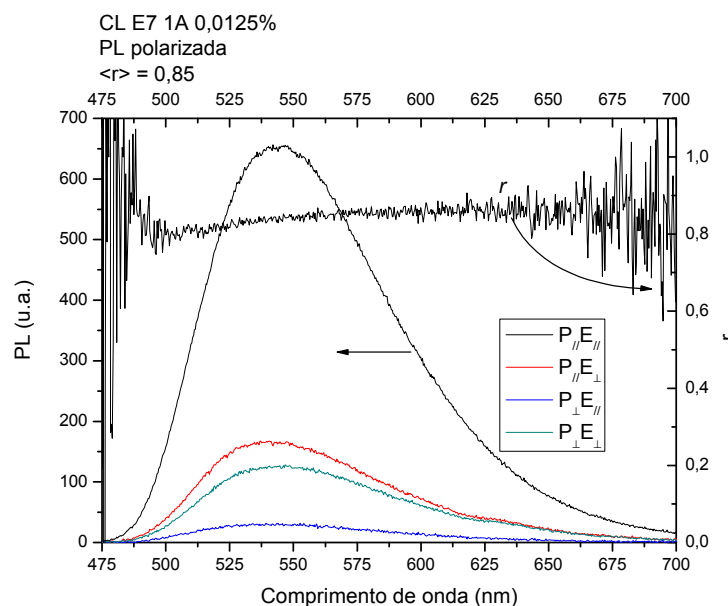


Figura A.1.4 Espectro de fotoluminescência polarizada para o benzotriazol 1A dissolvido no CL E7 com concentração molar de 0,0125%. A amostra foi excitada com luz polarizada linearmente paralela ($P_{||}$) e perpendicular (P_{\perp}) à direção de alinhamento e a luz emitida foi coletada com o polarizador paralelo ($E_{||}$) e perpendicular (E_{\perp}) à direção de alinhamento.

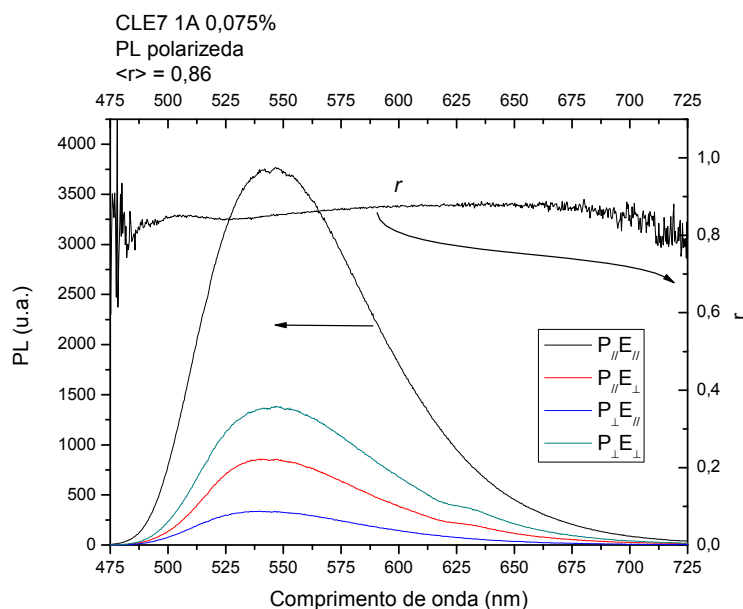


Figura A.1.5 Espectro de fotoluminescência polarizada para o benzotriazol 1A dissolvido no CL E7 com concentração molar de 0,075%. A amostra foi excitada com luz polarizada linearmente paralela ($P_{||}$) e perpendicular (P_{\perp}) à direção de alinhamento e a luz emitida foi coletada com o polarizador paralelo ($E_{||}$) e perpendicular (E_{\perp}) à direção de alinhamento.

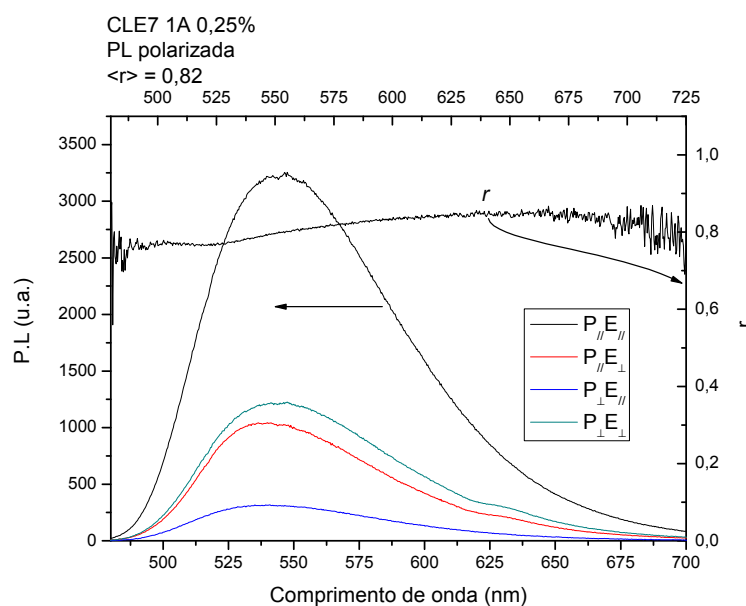


Figura A.1.6 Espectro de fotoluminescência polarizada para o benzotiadiazol 1A dissolvido no CL E7 com concentração molar de 0,075%. A amostra foi excitada com luz polarizada linearmente paralela (P_{\parallel}) e perpendicular (P_{\perp}) à direção de alinhamento e a luz emitida foi coletada com o polarizador paralelo (E_{\parallel}) e perpendicular (E_{\perp}) à direção de alinhamento.

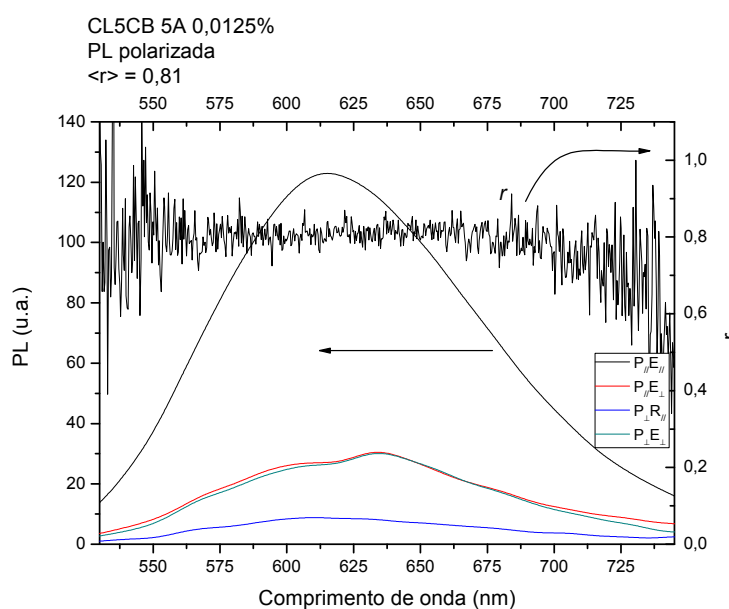


Figura A.1.7 Espectro de fotoluminescência polarizada para o benzotiadiazol 5A dissolvido no CL 5CB com concentração molar de 0,0125%. A amostra foi excitada com luz polarizada linearmente paralela (P_{\parallel}) e perpendicular (P_{\perp}) à direção de alinhamento e a luz emitida foi coletada com o polarizador paralelo (E_{\parallel}) e perpendicular (E_{\perp}) à direção de alinhamento.

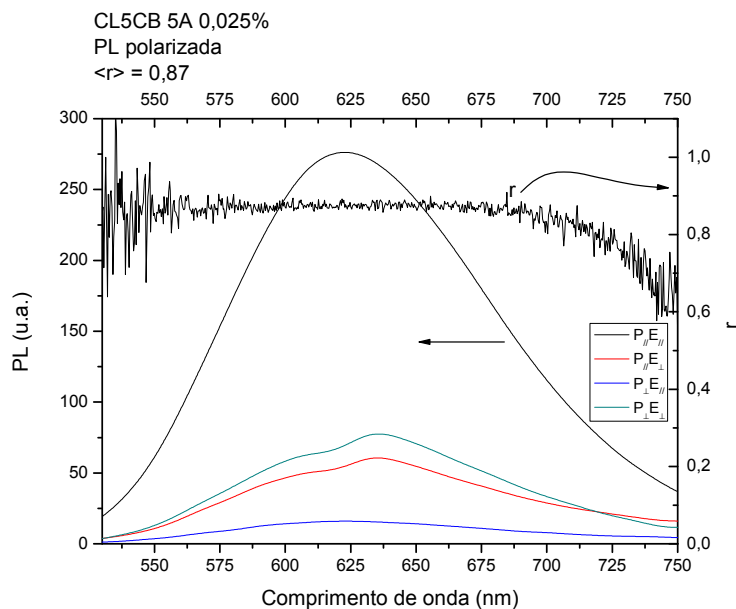


Figura A.1.8 Espectro de fotoluminescência polarizada para o benzotiadiazol 5A dissolvido no CL 5CB com concentração molar de 0,025%. A amostra foi excitada com luz polarizada linearmente paralela (P_{\parallel}) e perpendicular (P_{\perp}) à direção de alinhamento e a luz emitida foi coletada com o polarizador paralelo (E_{\parallel}) e perpendicular (E_{\perp}) à direção de alinhamento.

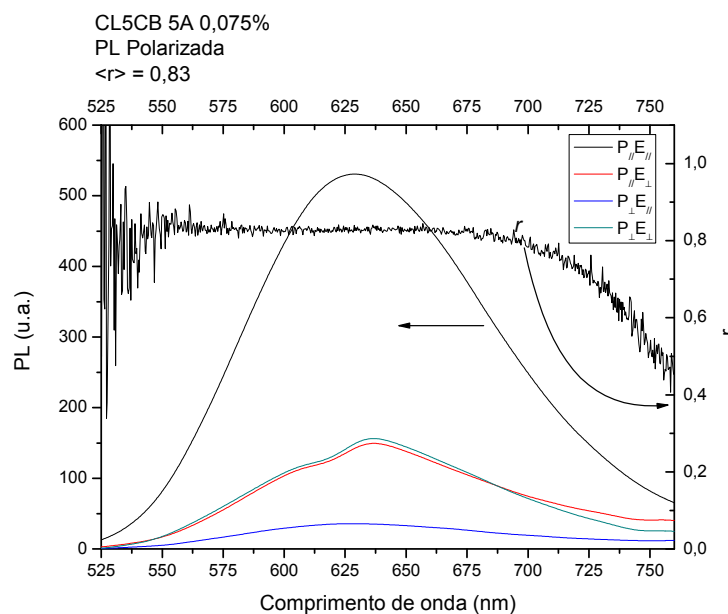


Figura A.1.9 Espectro de fotoluminescência polarizada para o benzotiadiazol 5A dissolvido no CL 5CB com concentração molar de 0,075%. A amostra foi excitada com luz polarizada linearmente paralela (P_{\parallel}) e perpendicular (P_{\perp}) à direção de alinhamento e a luz emitida foi coletada com o polarizador paralelo (E_{\parallel}) e perpendicular (E_{\perp}) à direção de alinhamento.

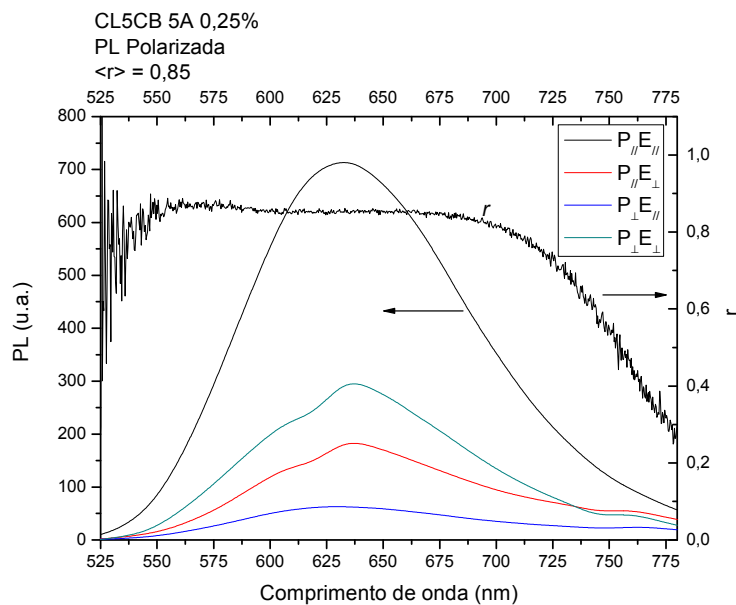


Figura A.1.10 Espectro de fotoluminescência polarizada para o benzotiadiazol 5A dissolvido no CL 5CB com concentração molar de 0,25%. A amostra foi excitada com luz polarizada linearmente paralela (P_{\parallel}) e perpendicular (P_{\perp}) à direção de alinhamento e a luz emitida foi coletada com o polarizador paralelo (E_{\parallel}) e perpendicular (E_{\perp}) à direção de alinhamento.

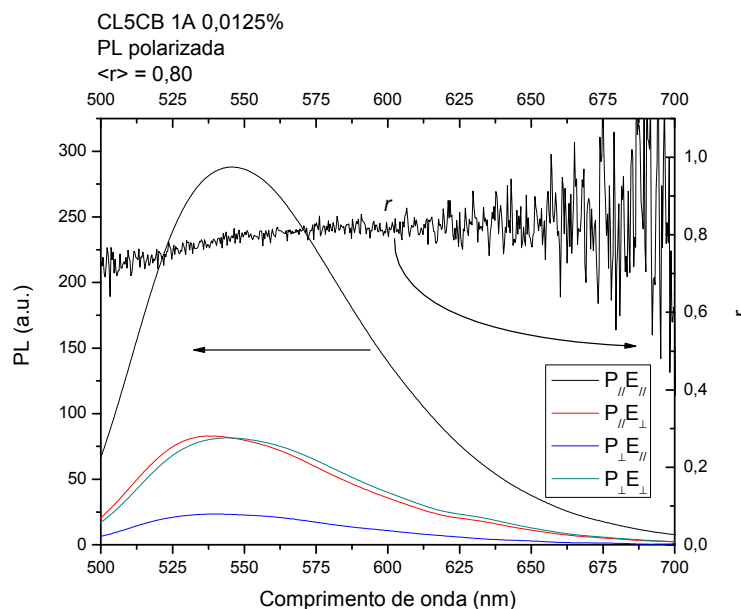


Figura A.1.11 Espectro de fotoluminescência polarizada para o benzotiadiazol 1A dissolvido no CL 5CB com concentração molar de 0,0125%. A amostra foi excitada com luz polarizada linearmente paralela (P_{\parallel}) e perpendicular (P_{\perp}) à direção de alinhamento e a luz emitida foi coletada com o polarizador paralelo (E_{\parallel}) e perpendicular (E_{\perp}) à direção de alinhamento.

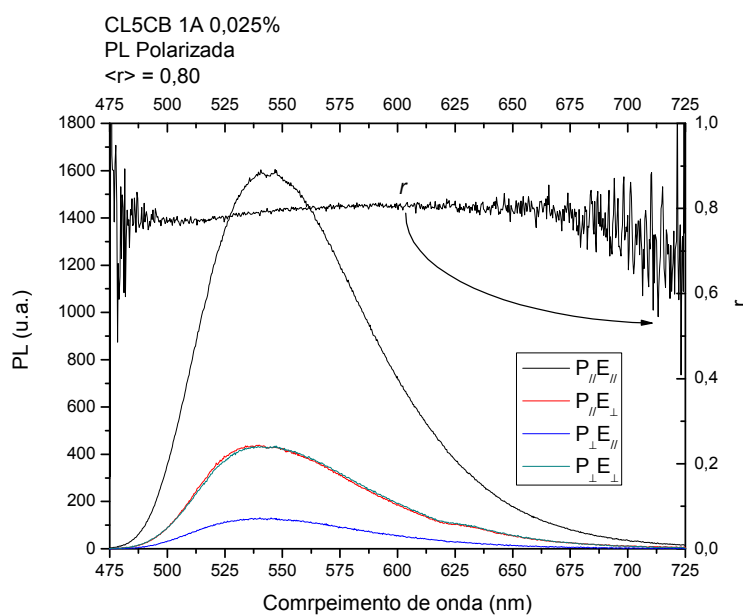


Figura A.1.12 Espectro de fotoluminescência polarizada para o benzotriazol 1A dissolvido no CL 5CB com concentração molar de 0,025%. A amostra foi excitada com luz polarizada linearmente paralela ($P_{||}$) e perpendicular (P_{\perp}) à direção de alinhamento e a luz emitida foi coletada com o polarizador paralelo ($E_{||}$) e perpendicular (E_{\perp}) à direção de alinhamento.

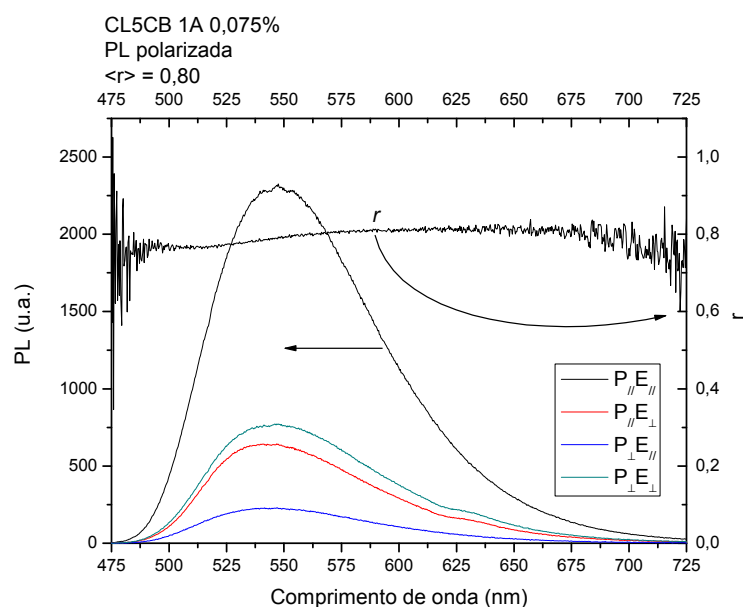


Figura A.1.13 Espectro de fotoluminescência polarizada para o benzotriazol 1A dissolvido no CL 5CB com concentração molar de 0,075%. A amostra foi excitada com luz polarizada linearmente paralela ($P_{||}$) e perpendicular (P_{\perp}) à direção de alinhamento e a luz emitida foi coletada com o polarizador paralelo ($E_{||}$) e perpendicular (E_{\perp}) à direção de alinhamento.

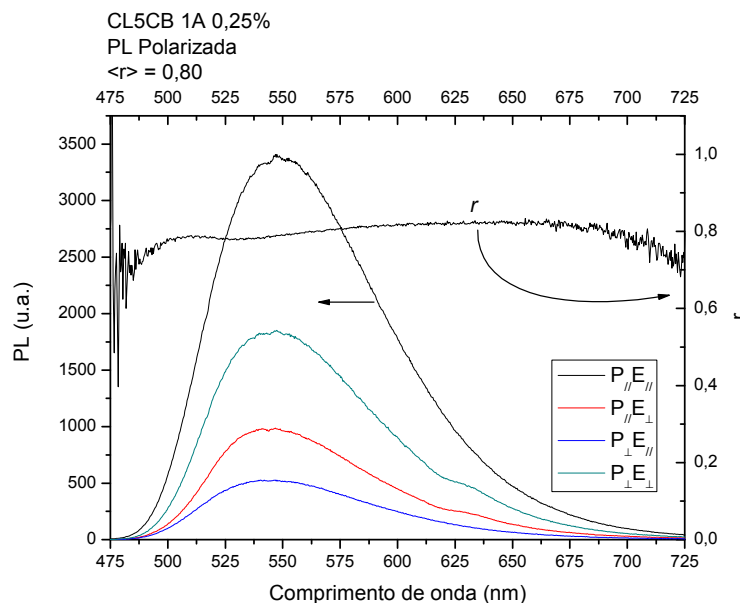


Figura A.1.14 Espectro de fotoluminescência polarizada para o benzotriazol 1A dissolvido no CL 5CB com concentração molar de 0,25%. A amostra foi excitada com luz polarizada linearmente paralela ($P_{||}$) e perpendicular (P_{\perp}) à direção de alinhamento e a luz emitida foi coletada com o polarizador paralelo ($E_{||}$) e perpendicular (E_{\perp}) à direção de alinhamento.

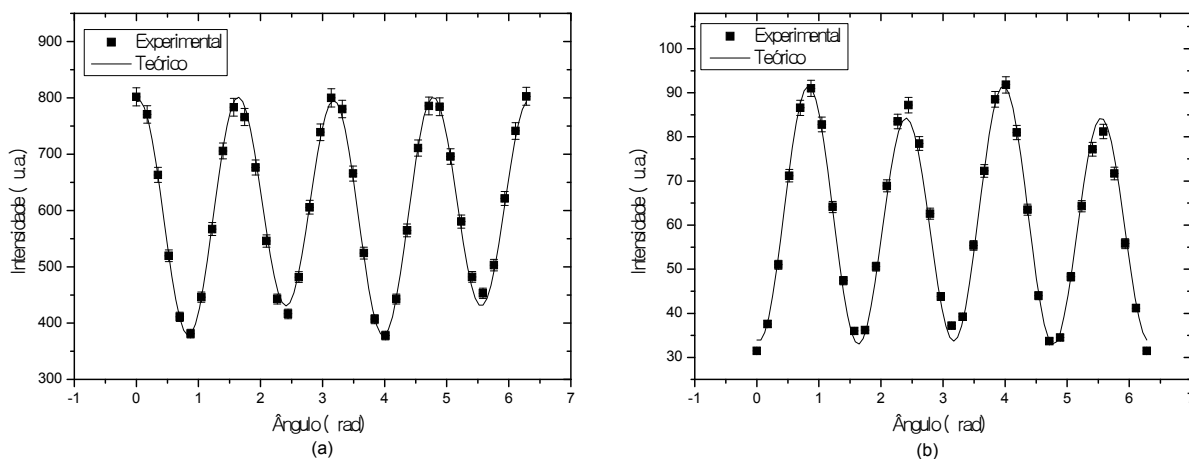


Figura A.1.15 Medidas de elipsometria obtidas para o benzotriazol 5A dissolvido no CL E7 na concentração de 0,0125% molar na temperatura ambiente. A amostra foi excitada em 457nm, com a excitação (a) paralela e (b) perpendicular à direção de alinhamento do cristal líquido, sendo a emissão coletada em 633nm. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

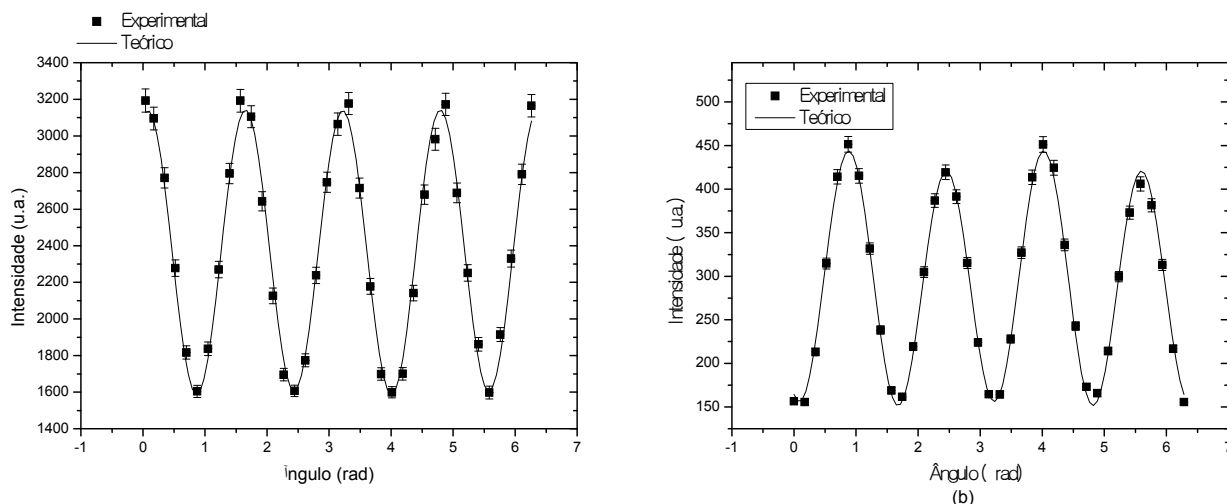


Figura A.1.16 Medidas de elipsometria obtidas para o benzotriazol5A dissolvido no CL E7 na concentração de 0,075% molar na temperatura ambiente. A amostra foi excitada em 457nm, com a excitação (a) paralela e (b) perpendicular à direção de alinhamento do cristal líquido, sendo a emissão coletada em 633nm. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

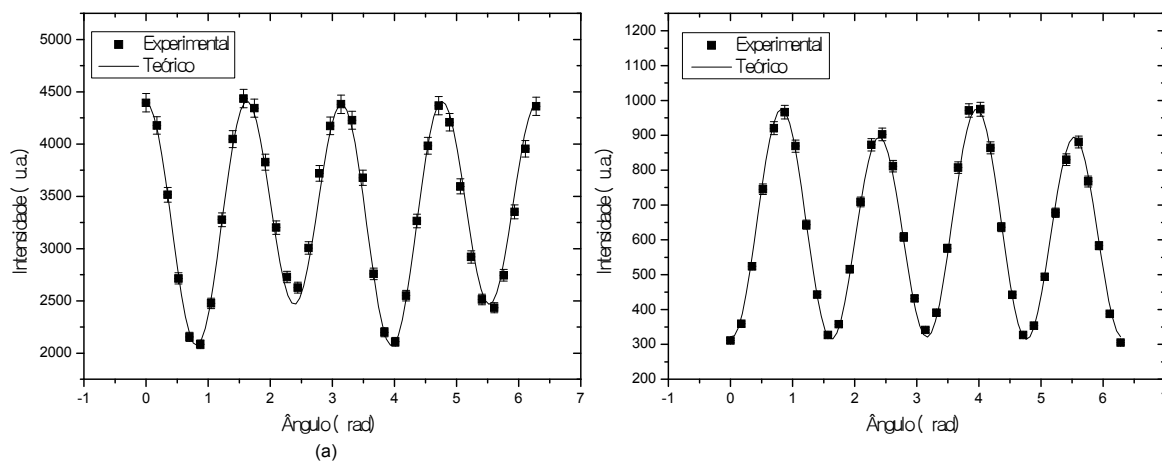


Figura A.1.17 Medidas de elipsometria obtidas para o benzotriazol 5A dissolvido no CL E7 na concentração de 0,15% molar na temperatura ambiente. A amostra foi excitada em 457nm, com a excitação (a) paralela e (b) perpendicular à direção de alinhamento do cristal líquido, sendo a emissão coletada em 633nm. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

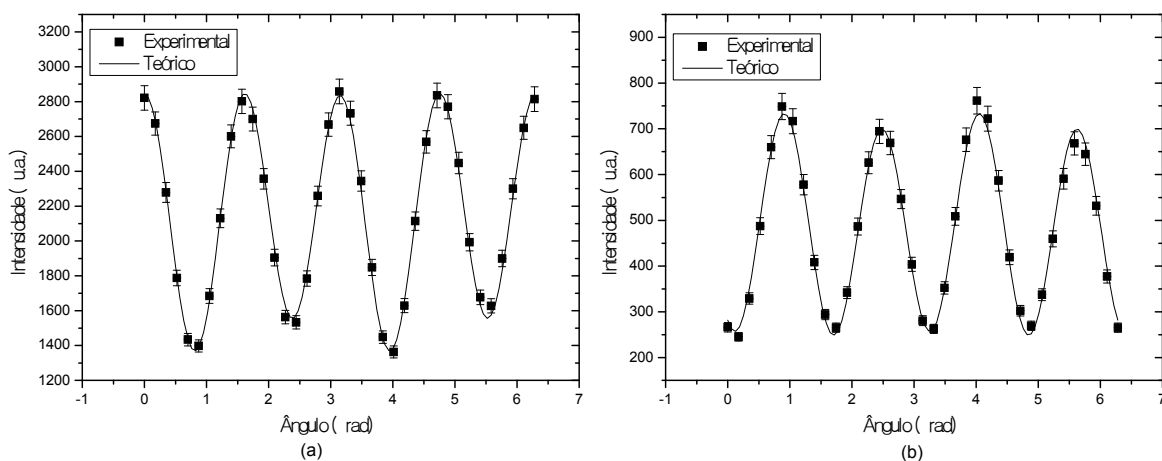


Figura A.1.18 Medidas de elipsometria obtidas para o benzotriazol 5A dissolvido no CL E7 na concentração de 0,20% molar na temperatura ambiente. A amostra foi excitada em 457nm, com a excitação (a) paralela e (b) perpendicular à direção de alinhamento do cristal líquido, sendo a emissão coletada em 633nm. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

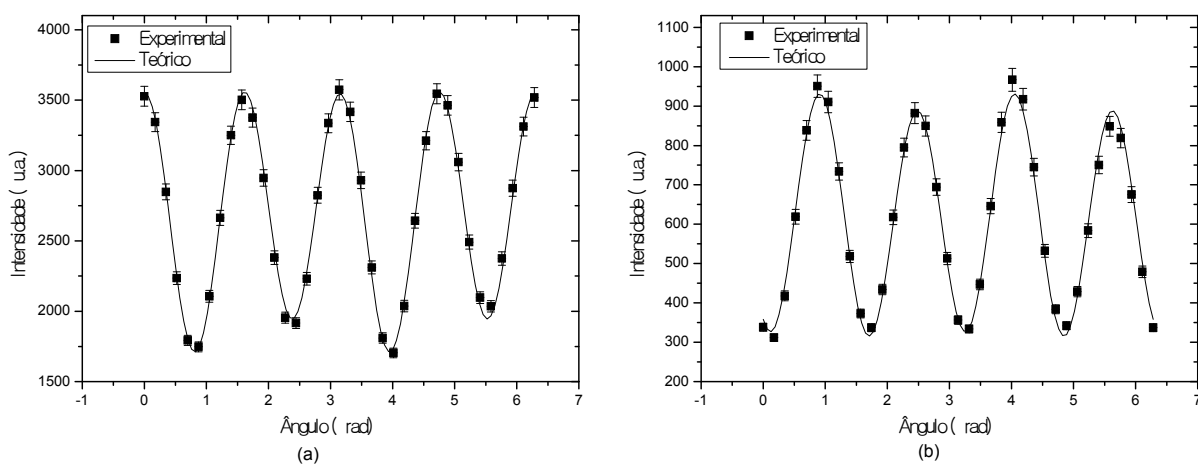


Figura A.1.19 Medidas de elipsometria obtidas para o benzotriazol5A dissolvido no CL E7 na concentração de 0,25% molar na temperatura ambiente. A amostra foi excitada em 457nm, com a excitação (a) paralela e (b) perpendicular à direção de alinhamento do cristal líquido, sendo a emissão coletada em 633nm. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

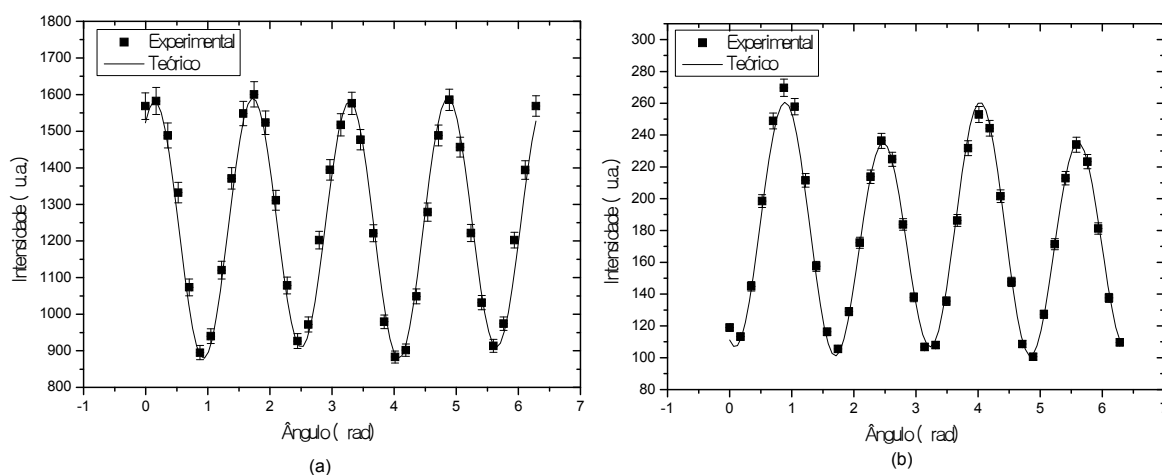


Figura A.1.20 Medidas de elipsometria obtidas para o benzotriazol 1A dissolvido no CL E7 na concentração de 0,0125% molar na temperatura ambiente. A amostra foi excitada em 457nm, com a excitação (a) paralela e (b) perpendicular à direção de alinhamento do cristal líquido, sendo a emissão coletada em 543nm. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

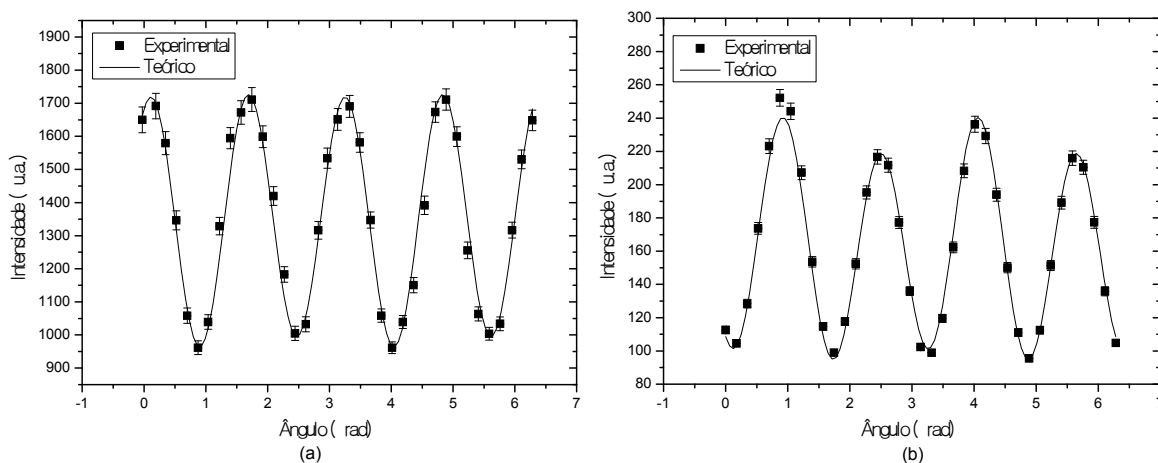


Figura A.1.21 Medidas de elipsometria obtidas para o benzotriazol 1A dissolvido no CL E7 na concentração de 0,025% molar na temperatura ambiente. A amostra foi excitada em 457nm, com a excitação (a) paralela e (b) perpendicular à direção de alinhamento do cristal líquido, sendo a emissão coletada em 543nm. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

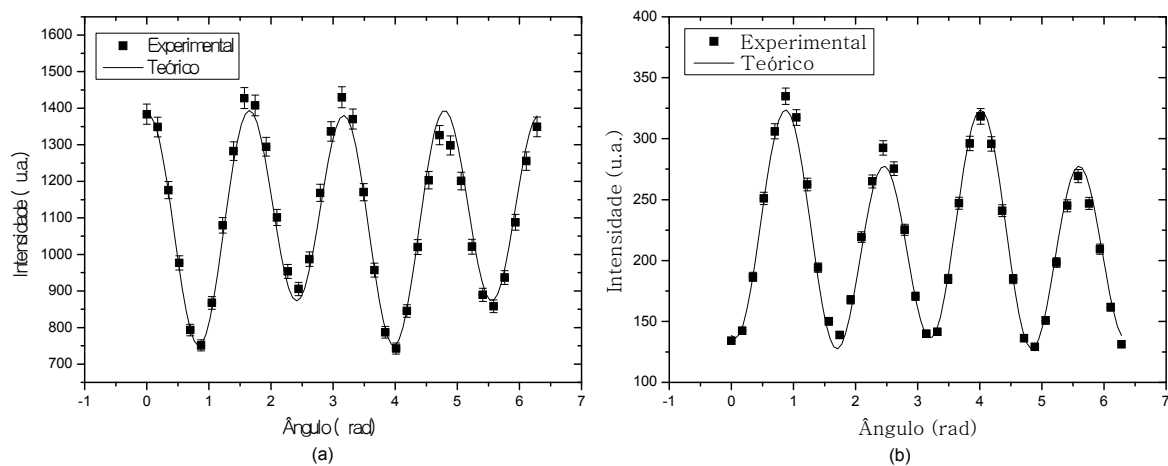


Figura A.1.22 Medidas de elipsometria obtidas para o benzotriazol 1A dissolvido no CL E7 na concentração de 0,075% molar na temperatura ambiente. A amostra foi excitada em 457nm, com a excitação (a) paralela e (b) perpendicular à direção de alinhamento do cristal líquido, sendo a emissão coletada em 543nm. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

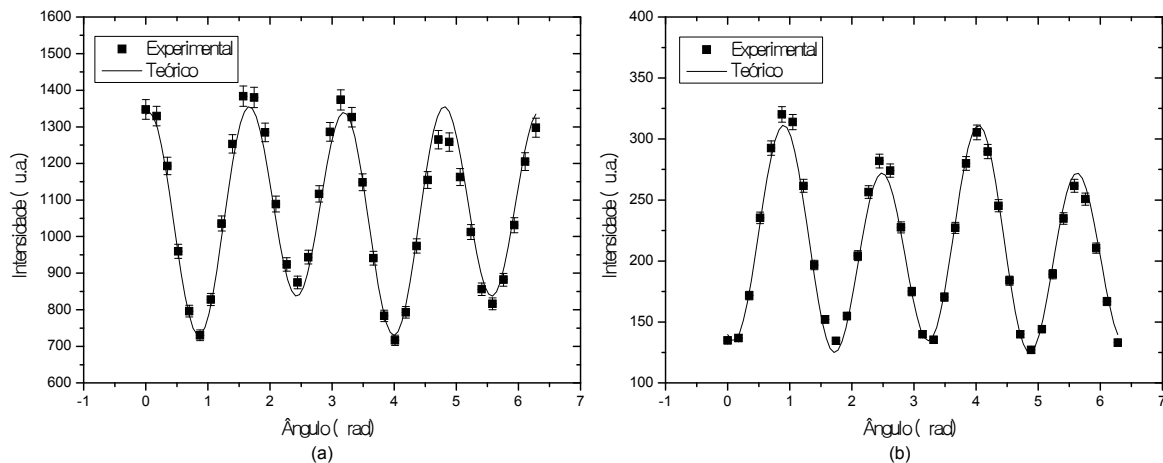


Figura A.1.23 Medidas de elipsometria obtidas para o benzotriazol 1A dissolvido no CL E7 na concentração de 0,075% molar na temperatura ambiente. A amostra foi excitada em 457nm, com a excitação (a) paralela e (b) perpendicular à direção de alinhamento do cristal líquido, sendo a emissão coletada em 543nm. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

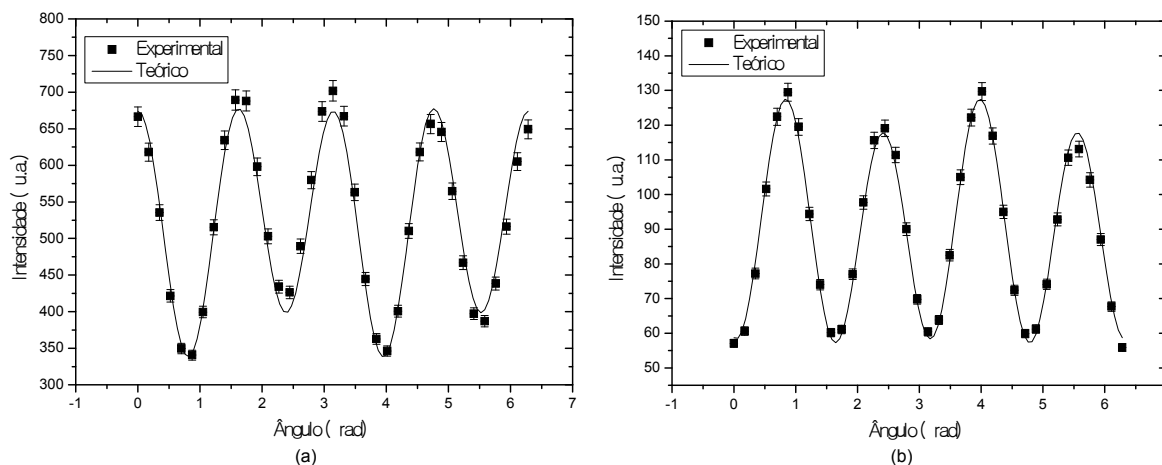


Figura A.1.24 Medidas de elipsometria obtidas para o benzotriazol 5A dissolvido no CL 5CB na concentração de 0,0125% molar na temperatura ambiente. A amostra foi excitada em 457nm, com a excitação (a) paralela e (b) perpendicular à direção de alinhamento do cristal líquido, sendo a emissão coletada em 633nm. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

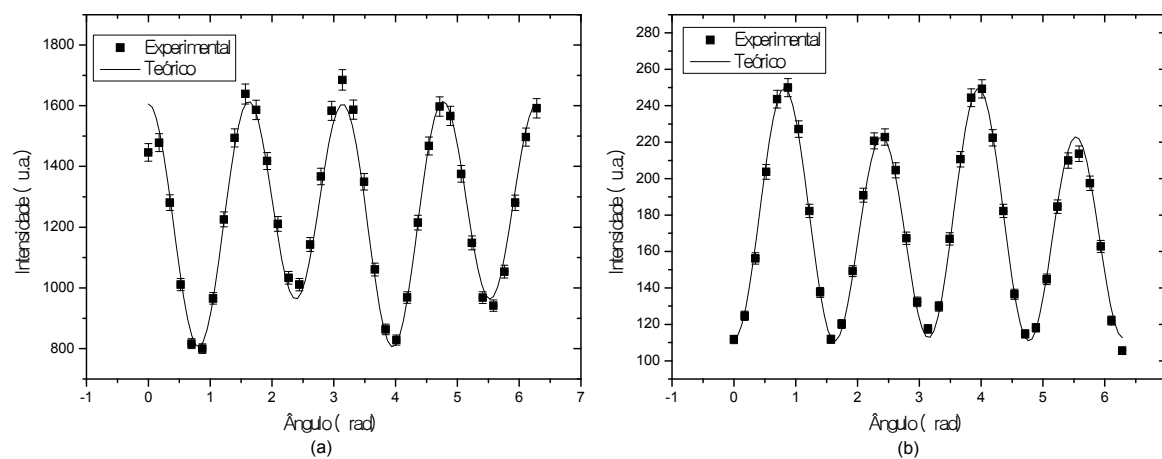


Figura A.1.25 Medidas de elipsometria obtidas para o benzotriazol 5A dissolvido no CL 5CB na concentração de 0,025% molar na temperatura ambiente. A amostra foi excitada em 457nm, com a excitação (a) paralela e (b) perpendicular à direção de alinhamento do cristal líquido, sendo a emissão coletada em 633nm. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

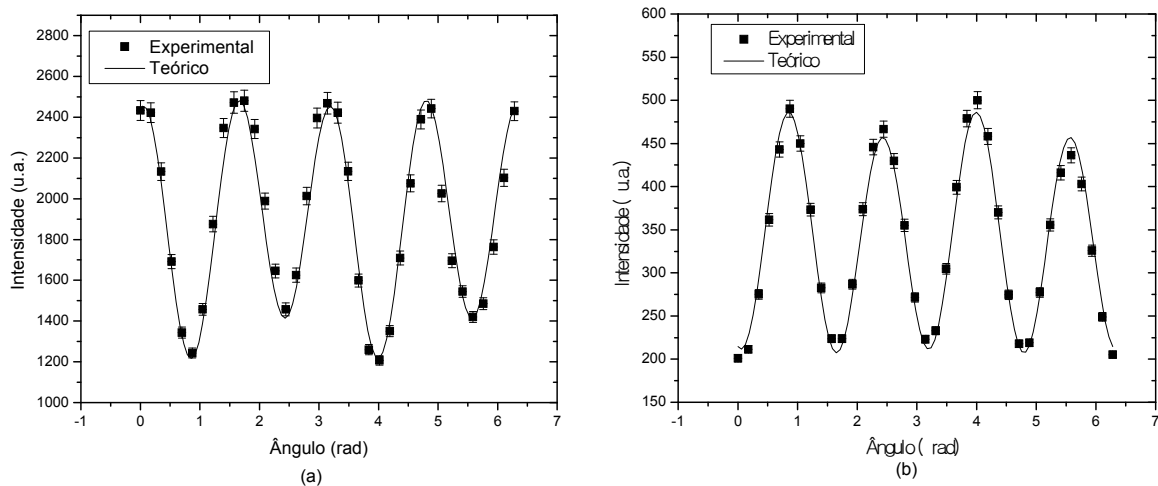


Figura A.1.26 Medidas de elipsometria obtidas para o benzotriazol 5A dissolvido no CL 5CB na concentração de 0,075% molar na temperatura ambiente. A amostra foi excitada em 457nm, com a excitação (a) paralela e (b) perpendicular à direção de alinhamento do cristal líquido, sendo a emissão coletada em 633nm. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

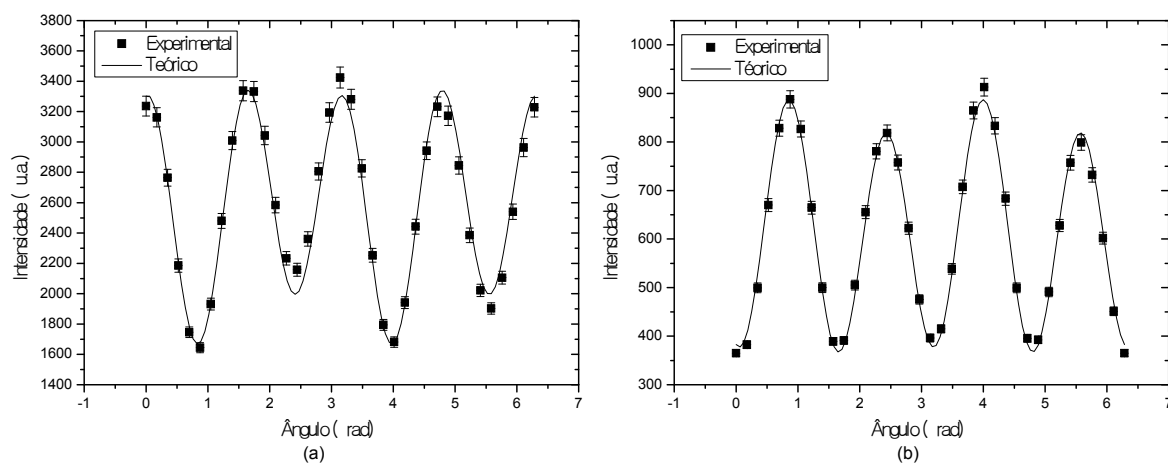


Figura A.1.27 Medidas de elipsometria obtidas para o benzotriazol 5A dissolvido no CL 5CB na concentração de 0,075% molar na temperatura ambiente. A amostra foi excitada em 457nm, com a excitação (a) paralela e (b) perpendicular à direção de alinhamento do cristal líquido, sendo a emissão coletada em 633nm. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

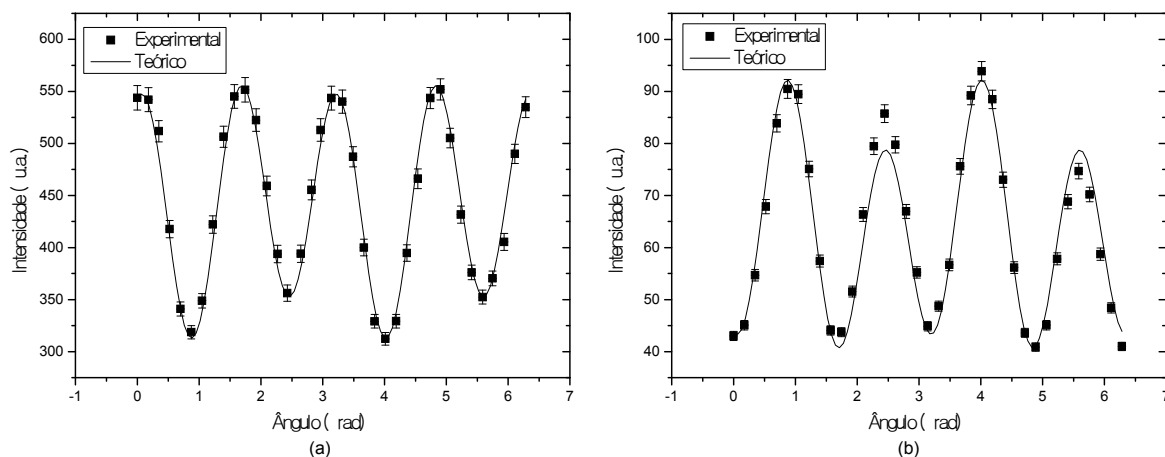


Figura A.1.28 Medidas de elipsometria obtidas para o benzotriazol 1A dissolvido no CL 5CB na concentração de 0,0125% molar na temperatura ambiente. A amostra foi excitada em 457nm, com a excitação (a) paralela e (b) perpendicular à direção de alinhamento do cristal líquido, sendo a emissão coletada em 543nm. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

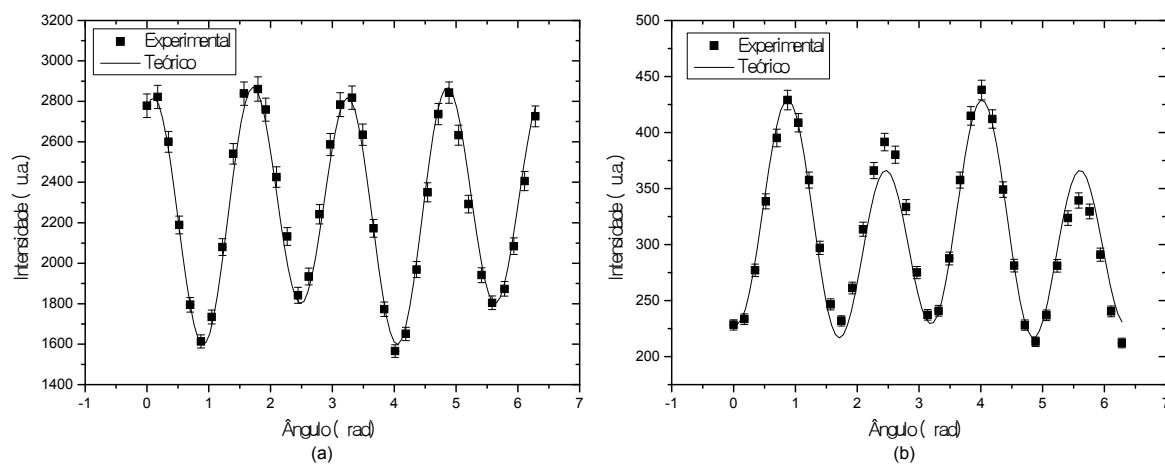


Figura A.1.29 Medidas de elipsometria obtidas para o benzotriazol 1A dissolvido no CL 5CB na concentração de 0,025% molar na temperatura ambiente. A amostra foi excitada em 457nm, com a excitação (a) paralela e (b) perpendicular à direção de alinhamento do cristal líquido, sendo a emissão coletada em 543nm. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

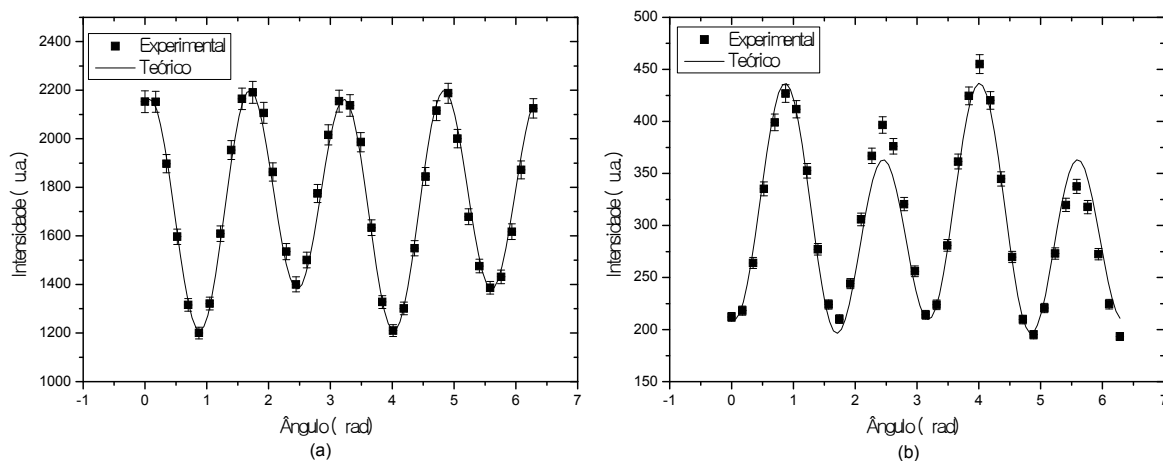


Figura A.1.30 Medidas de elipsometria obtidas para o benzotriazol 1A dissolvido no CL 5CB na concentração de 0,075% molar na temperatura ambiente. A amostra foi excitada em 457nm, com a excitação (a) paralela e (b) perpendicular à direção de alinhamento do cristal líquido, sendo a emissão coletada em 543nm. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

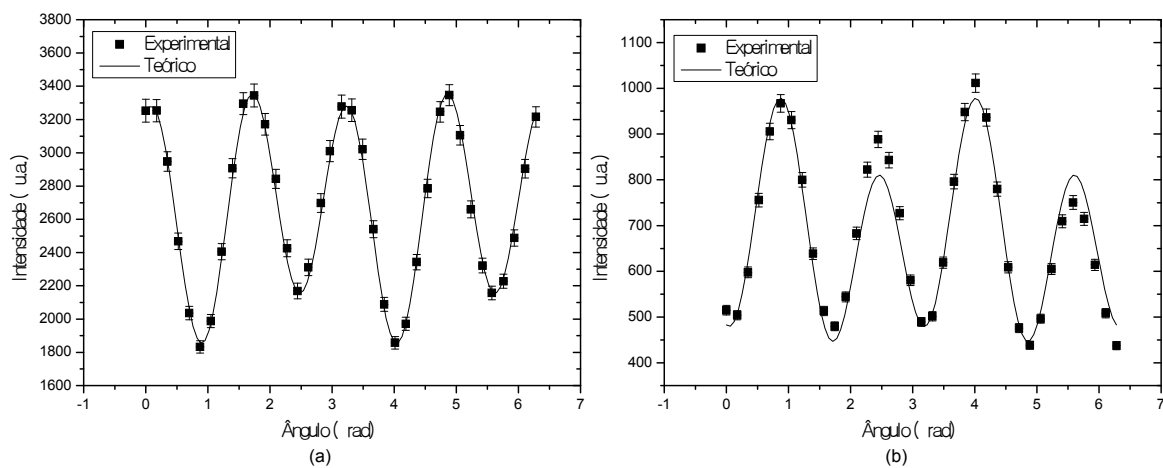


Figura A.1.31 Medidas de elipsometria obtidas para o benzotriazol 1A dissolvido no CL 5CB na concentração de 0,25% molar na temperatura ambiente. A amostra foi excitada em 457nm, com a excitação (a) paralela e (b) perpendicular à direção de alinhamento do cristal líquido, sendo a emissão coletada em 543nm. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

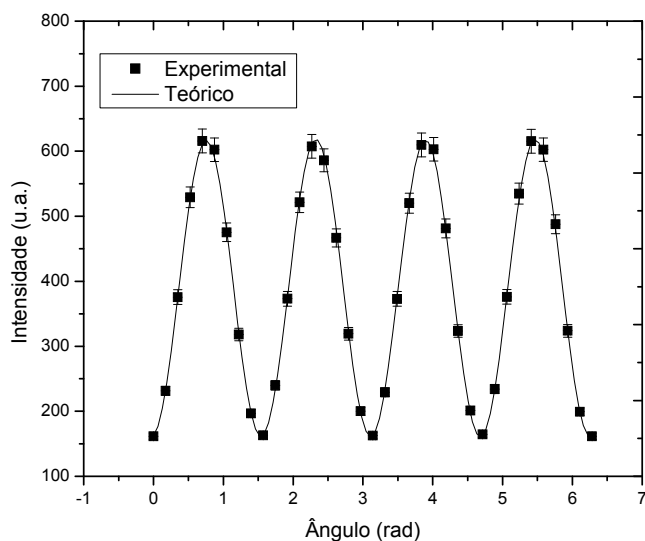


Figura A.1.32 Medidas de elipsometria obtidas para o benzotiadiazol 5A dissolvido no CL 5E7 na concentração de 0,025% molar. A amostra foi excitada em $457nm$, com a excitação paralela à direção de alinhamento do cristal líquido, sendo a potência do laser de excitação de $20mW$, sendo a emissão coletada em $613nm$. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

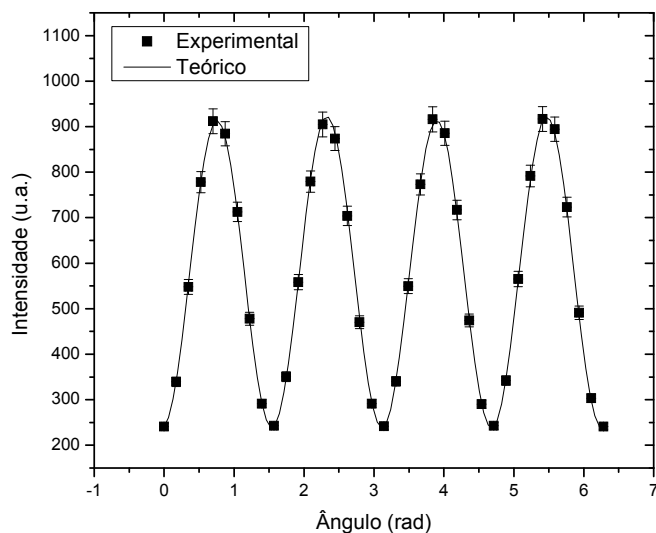


Figura A.1.33 Medidas de elipsometria obtidas para o benzotiadiazol 5A dissolvido no CL 5E7 na concentração de 0,025% molar. A amostra foi excitada em $457nm$, com a excitação paralela à direção de alinhamento do cristal líquido, sendo a potência do laser de excitação de $30mW$, sendo a emissão coletada em $613nm$. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

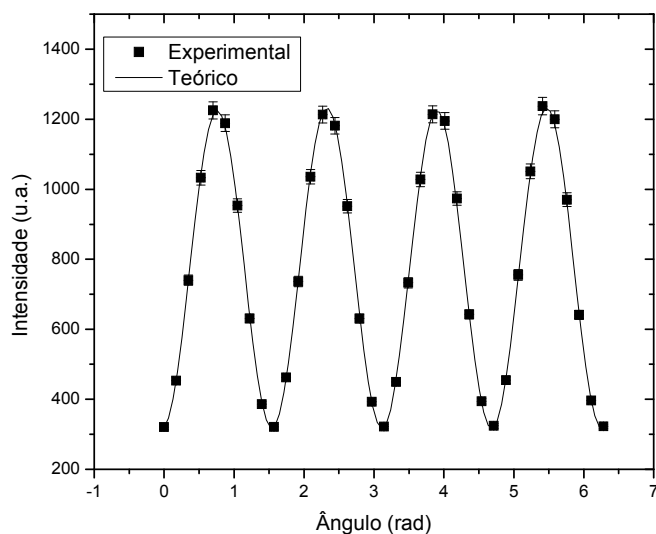


Figura A.1.34 Medidas de elipsometria obtidas para o benzotiadiazol 5A dissolvido no CL 5E7 na concentração de 0,025% molar. A amostra foi excitada em 457nm , com a excitação paralela à direção de alinhamento do cristal líquido, sendo a potência do laser de excitação de 40mW , sendo a emissão coletada em 613nm . Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

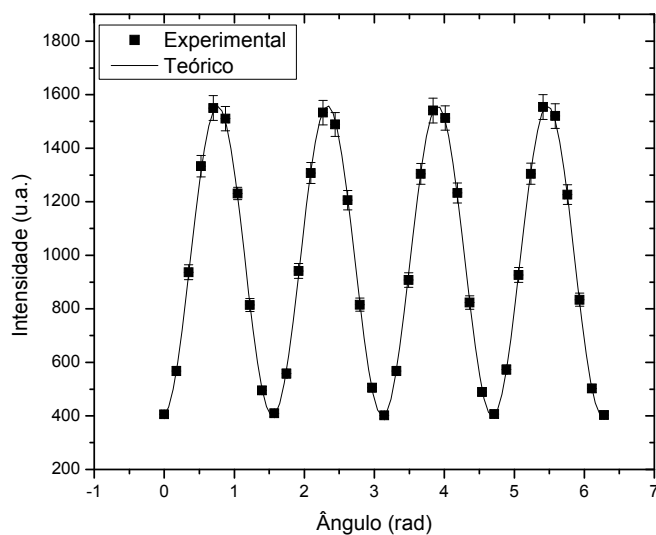


Figura A.1.35 Medidas de elipsometria obtidas para o benzotiadiazol 5A dissolvido no CL 5E7 na concentração de 0,025% molar. A amostra foi excitada em 457nm , com a excitação paralela à direção de alinhamento do cristal líquido, sendo a potência do laser de excitação de 50mW , sendo a emissão coletada em 613nm . Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

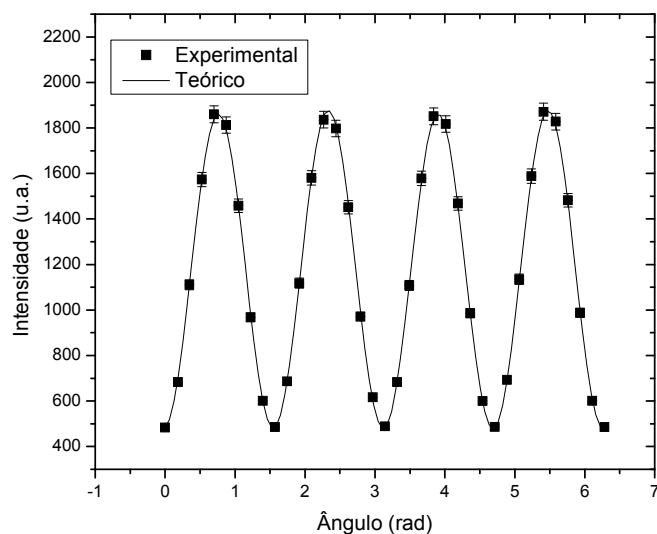


Figura A.1.36 Medidas de elipsometria obtidas para o benzotiadiazol 5A dissolvido no CL 5E7 na concentração de 0,025% molar. A amostra foi excitada em $457nm$, com a excitação paralela à direção de alinhamento do cristal líquido, sendo a potência do laser de excitação de $60mW$, sendo a emissão coletada em $613nm$. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

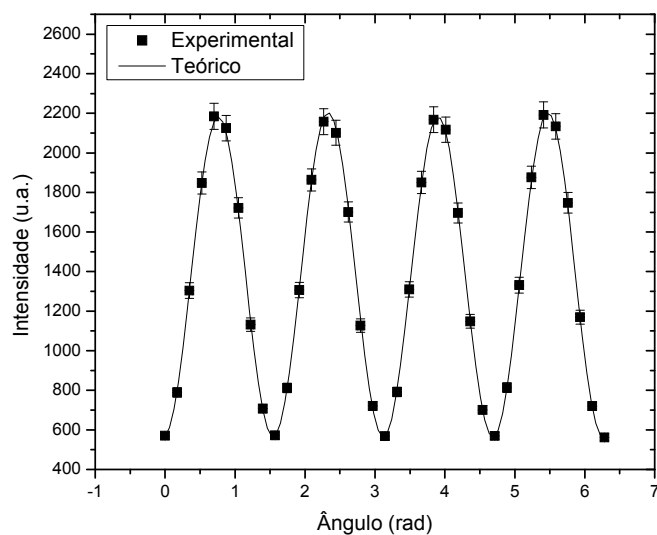


Figura A.1.37 Medidas de elipsometria obtidas para o benzotiadiazol 5A dissolvido no CL 5E7 na concentração de 0,025% molar. A amostra foi excitada em $457nm$, com a excitação paralela à direção de alinhamento do cristal líquido, sendo a potência do laser de excitação de $70mW$, sendo a emissão coletada em $613nm$. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

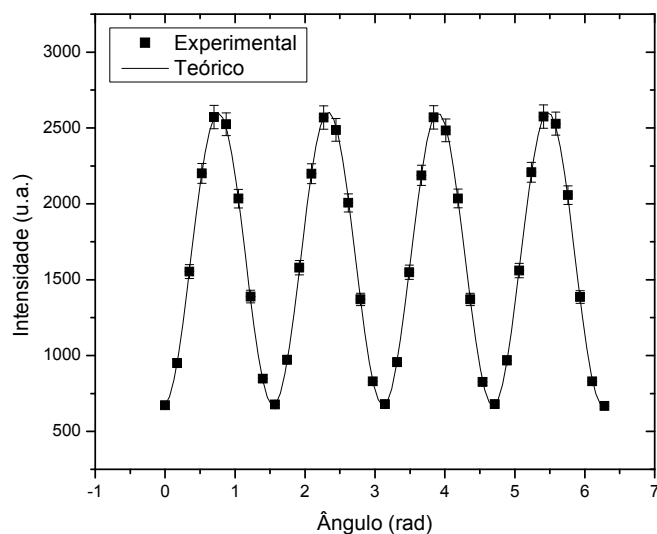


Figura A.1.38 Medidas de elipsometria obtidas para o benzotiadiazol 5A dissolvido no CL 5E7 na concentração de 0,025% molar. A amostra foi excitada em $457nm$, com a excitação paralela à direção de alinhamento do cristal líquido, sendo a potência do laser de excitação de $80mW$, sendo a emissão coletada em $613nm$. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

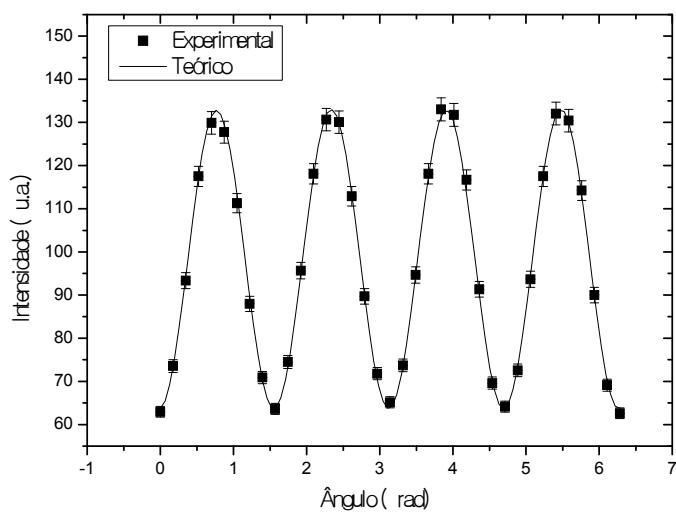


Figura A.1.39 Medidas de elipsometria obtidas para o benzotiadiazol 1A dissolvido no CL 5E7 na concentração de 0,025% molar. A amostra foi excitada em $457nm$, com a excitação paralela à direção de alinhamento do cristal líquido, sendo a potência do laser de excitação de $10mW$, sendo a emissão coletada em $541nm$. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

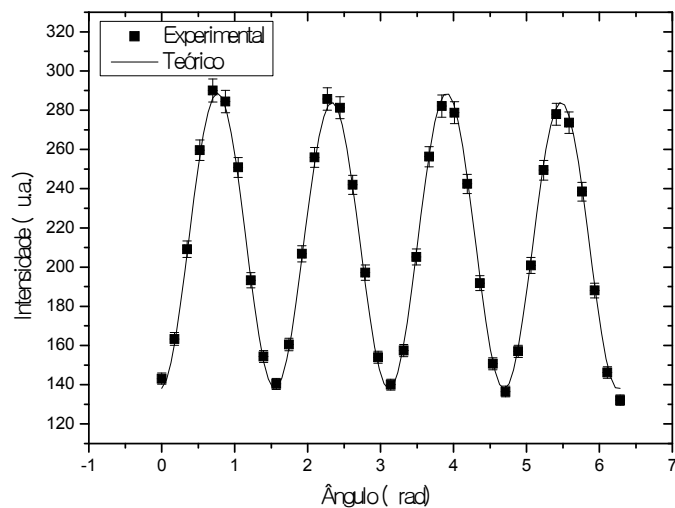


Figura A.1.40 Medidas de elipsometria obtidas para o benzotiadiazol 1A dissolvido no CL 5E7 na concentração de 0,025% molar. A amostra foi excitada em $457nm$, com a excitação paralela à direção de alinhamento do cristal líquido, sendo a potência do laser de excitação de $20mW$, sendo a emissão coletada em $541nm$. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

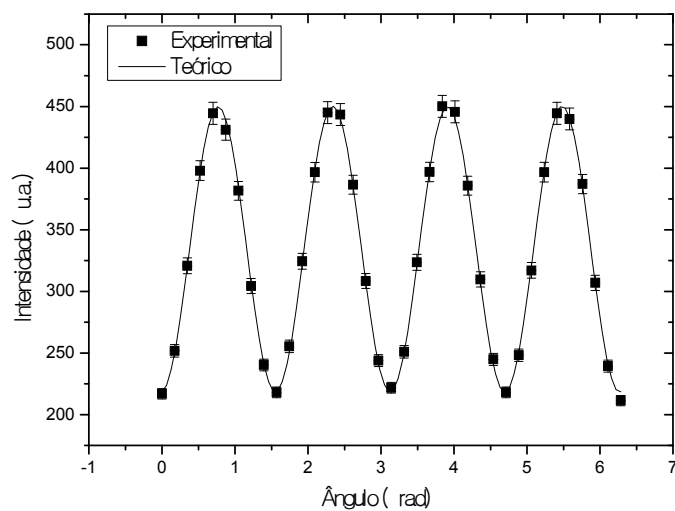


Figura A.1.41 Medidas de elipsometria obtidas para o benzotiadiazol 1A dissolvido no CL 5E7 na concentração de 0,025% molar. A amostra foi excitada em $457nm$, com a excitação paralela à direção de alinhamento do cristal líquido, sendo a potência do laser de excitação de $30mW$, sendo a emissão coletada em $541nm$. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

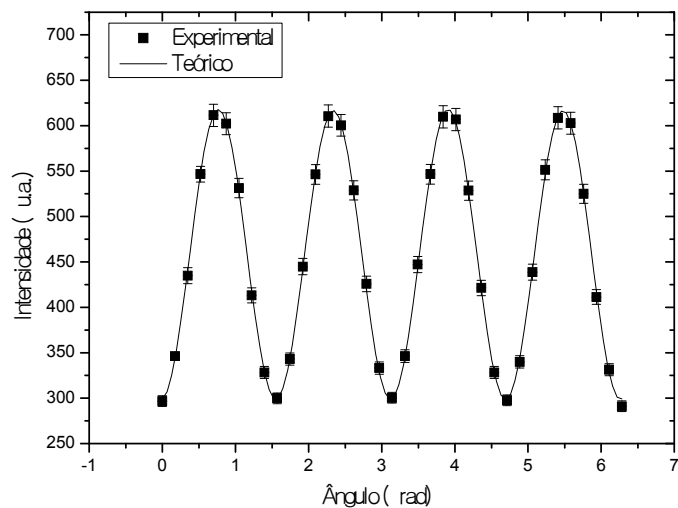


Figura A.1.42 Medidas de elipsometria obtidas para o benzotiadiazol 1A dissolvido no CL 5E7 na concentração de 0,025% molar. A amostra foi excitada em $457nm$, com a excitação paralela à direção de alinhamento do cristal líquido, sendo a potência do laser de excitação de $40mW$, sendo a emissão coletada em $541nm$. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

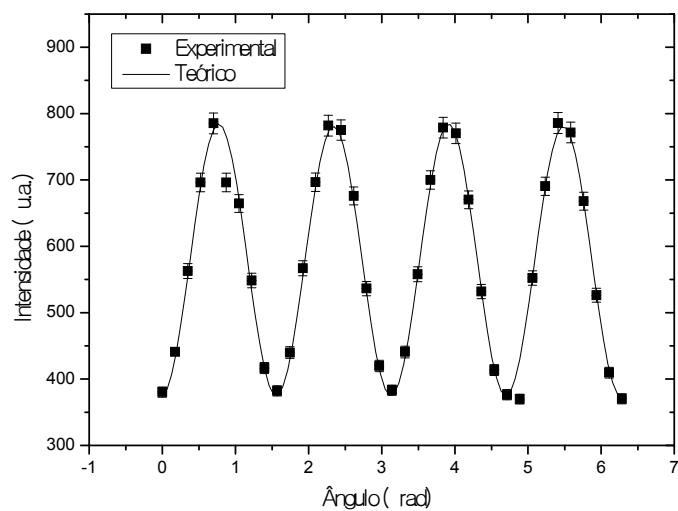


Figura A.1.43 Medidas de elipsometria obtidas para o benzotiadiazol 1A dissolvido no CL 5E7 na concentração de 0,025% molar. A amostra foi excitada em $457nm$, com a excitação paralela à direção de alinhamento do cristal líquido, sendo a potência do laser de excitação de $50mW$, sendo a emissão coletada em $541nm$. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

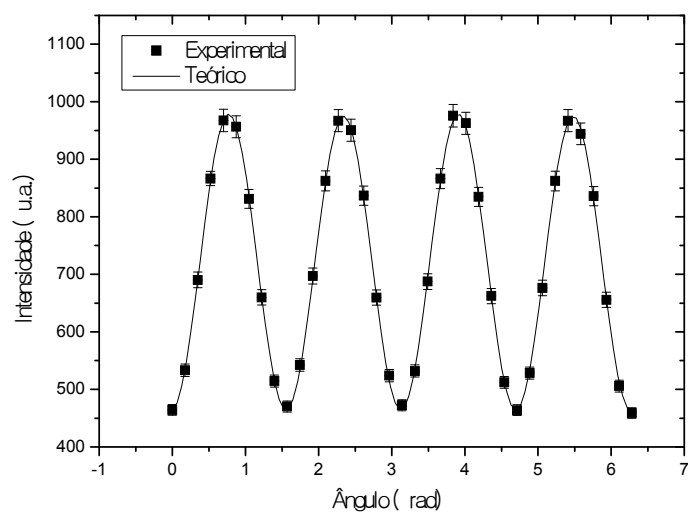


Figura A.1.44 Medidas de elipsometria obtidas para o benzotiadiazol 1A dissolvido no CL 5E7 na concentração de 0,025% molar. A amostra foi excitada em 457nm , com a excitação paralela à direção de alinhamento do cristal líquido, sendo a potência do laser de excitação de 60mW , sendo a emissão coletada em 541nm . Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

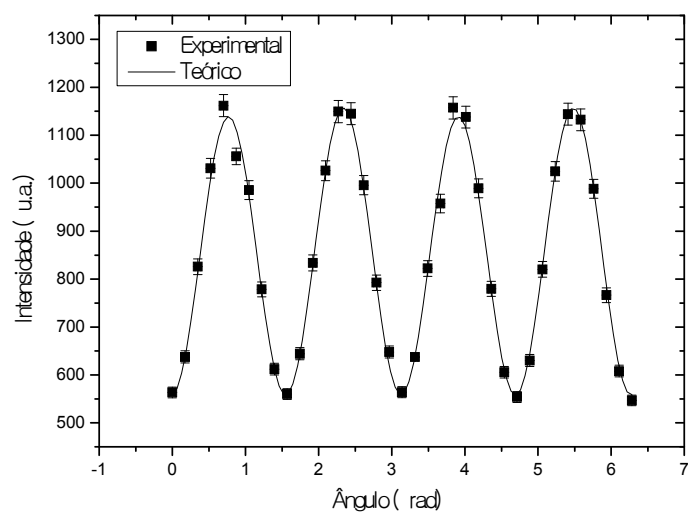


Figura A.1.45 Medidas de elipsometria obtidas para o benzotiadiazol 1A dissolvido no CL 5E7 na concentração de 0,025% molar. A amostra foi excitada em 457nm , com a excitação paralela à direção de alinhamento do cristal líquido, sendo a potência do laser de excitação de 70mW , sendo a emissão coletada em 541nm . Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

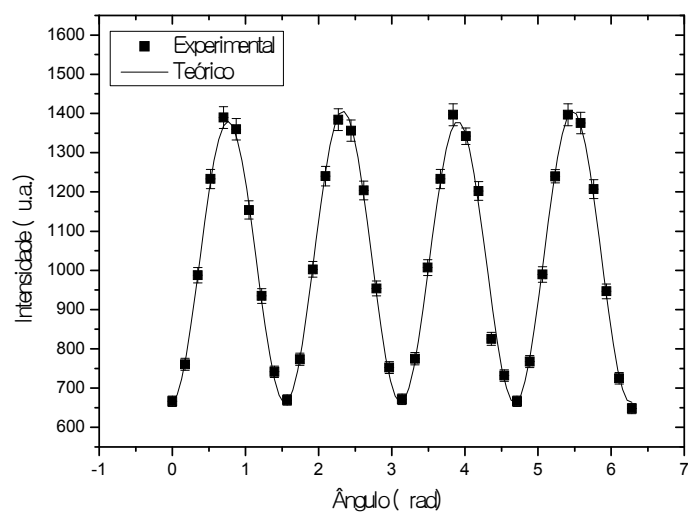


Figura A.1.46 Medidas de elipsometria obtidas para o benzotiadiazol 1A dissolvido no CL 5E7 na concentração de 0,025% molar. A amostra foi excitada em 457nm, com a excitação paralela à direção de alinhamento do cristal líquido, sendo a potência do laser de excitação de 80mW, sendo a emissão coletada em 541nm. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

A.2 Solução de MEH-PPV

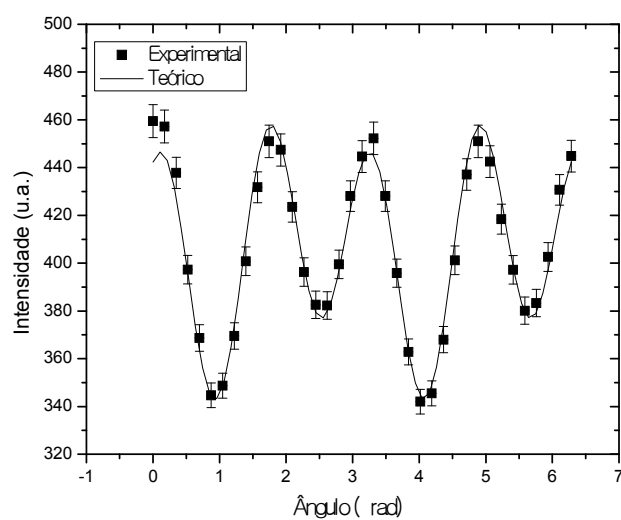


Figura A.2.1 Medidas de elipsometria para a solução do MEH-PPV com THF, com concentração de 0,2mg/mL, com placa de 543nm, com excitação em 488nm e potência de 7,2mW. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

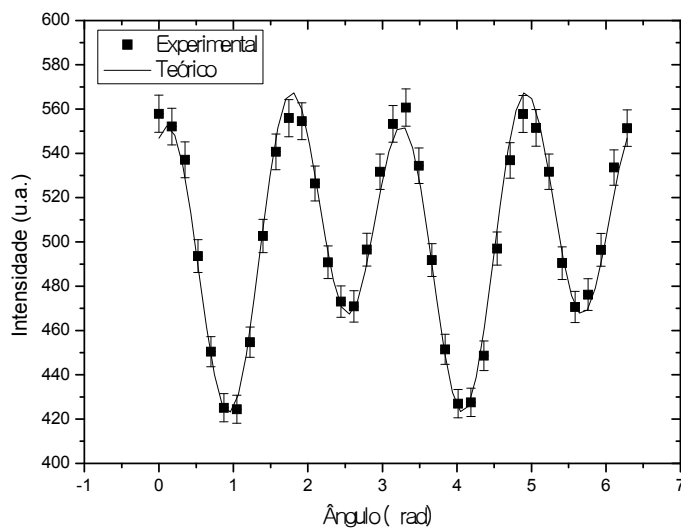


Figura A.2.2 Medidas de elipsometria para a solução do MEH-PPV com THF, com concentração de 0,2mg/mL, com placa de 543nm, com excitação em 488nm e potência de 8mW. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

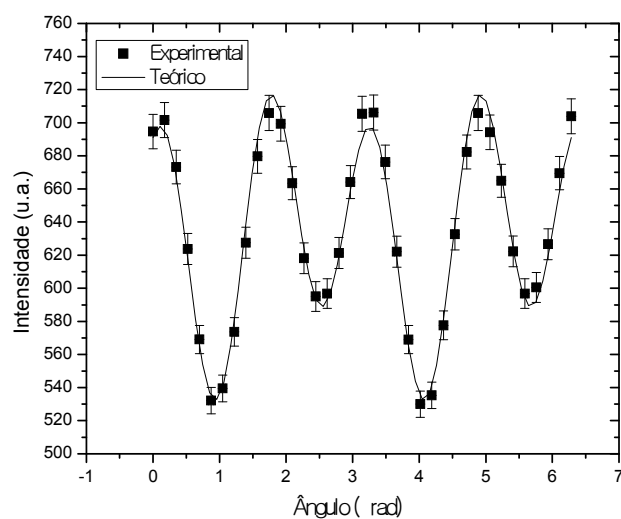


Figura A.2.3 Medidas de elipsometria para a solução do MEH-PPV com THF, com concentração de 0,2mg/mL, com placa de 543nm, com excitação em 488nm e potência de 10mW. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

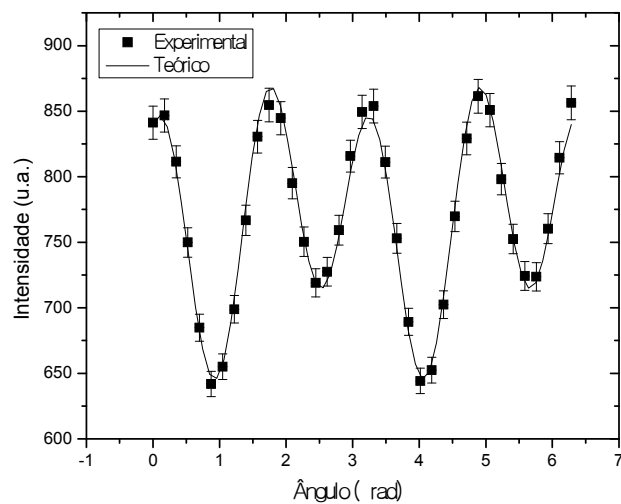


Figura A.2.4 Medidas de elipsometria para a solução do MEH-PPV com THF, com concentração de 0,2mg/mL, com placa de 543nm, com excitação em 488nm e potência de 12mW. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

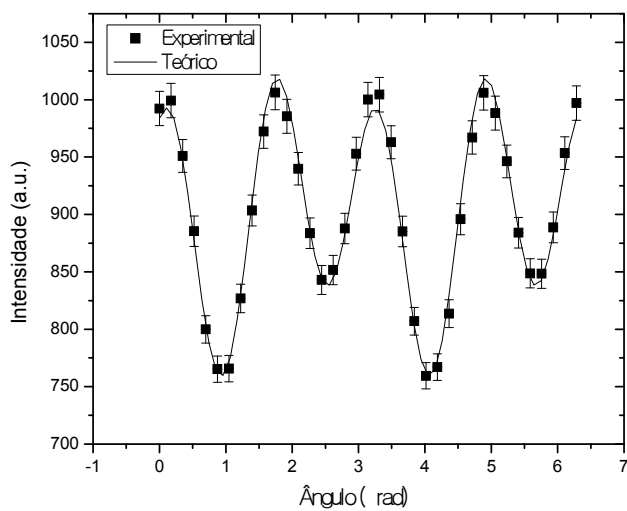


Figura A.2.5 Medidas de elipsometria para a solução do MEH-PPV com THF, com concentração de 0,2mg/mL, com placa de 543nm, com excitação em 488nm e potência de 14mW. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

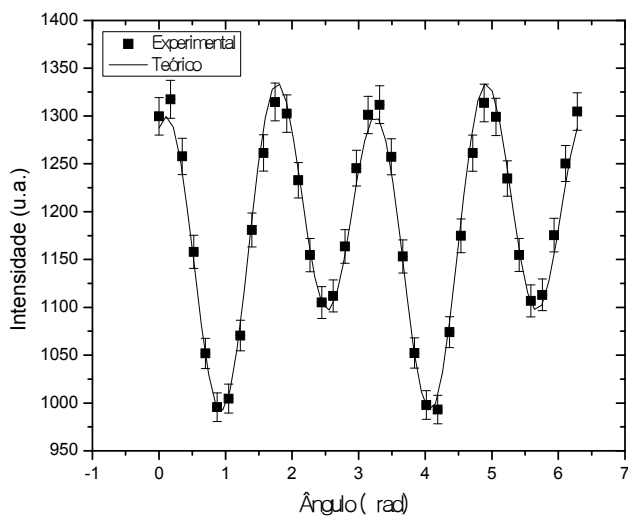


Figura A.2.6 Medidas de elipsometria para a solução do MEH-PPV com THF, com concentração de 0,2mg/mL, com placa de 543nm, com excitação em 488nm e potência de 18mW. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

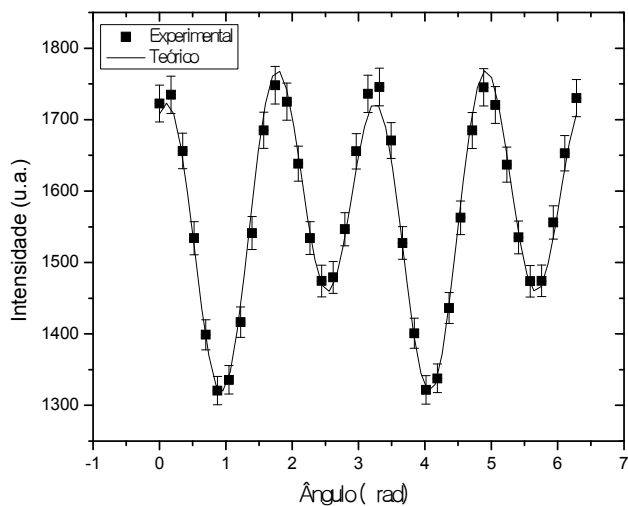


Figura A.2.7 Medidas de elipsometria para a solução do MEH-PPV com THF, com concentração de 0,2mg/mL, com placa de 543nm, com excitação em 488nm e potência de 24mW. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

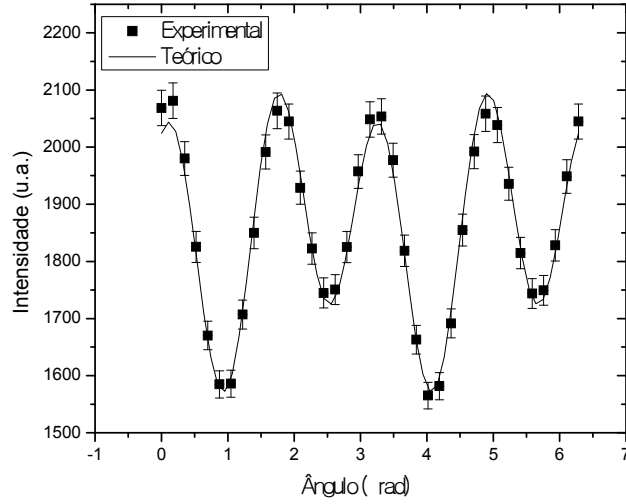


Figura A.2.8 Medidas de elipsometria para a solução do MEH-PPV com THF, com concentração de 0,2mg/mL, com placa de 543nm, com excitação em 488nm e potência de 28mW. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

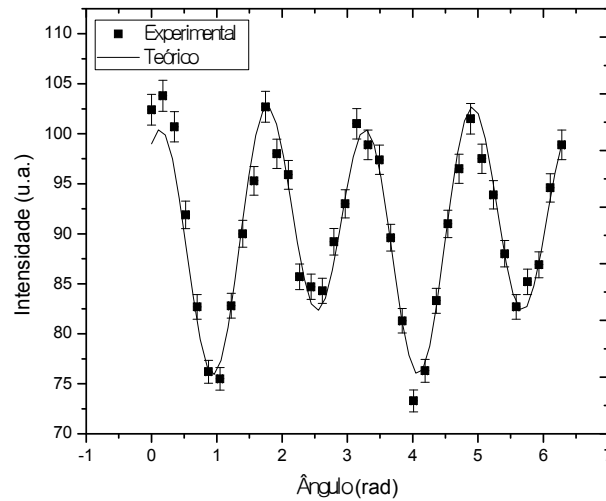


Figura A.2.9 Gráfico da elipsometria para a solução de MEH-PPV em THF com concentração de 0,00002mg/mL, com excitação de 488nm, polarizador vertical e placa de onda de 543nm. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

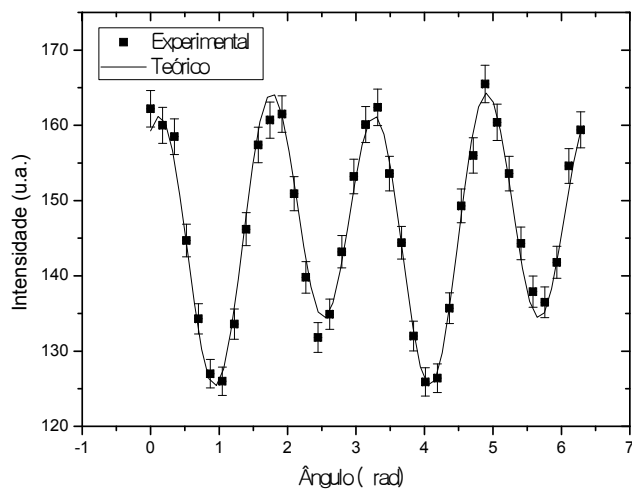


Figura A.2.10 Gráfico da elipsometria para a solução de MEH-PPV em THF com concentração de 0,0002mg/mL, com excitação de 488nm, polarizador vertical e placa de onda de 543nm. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

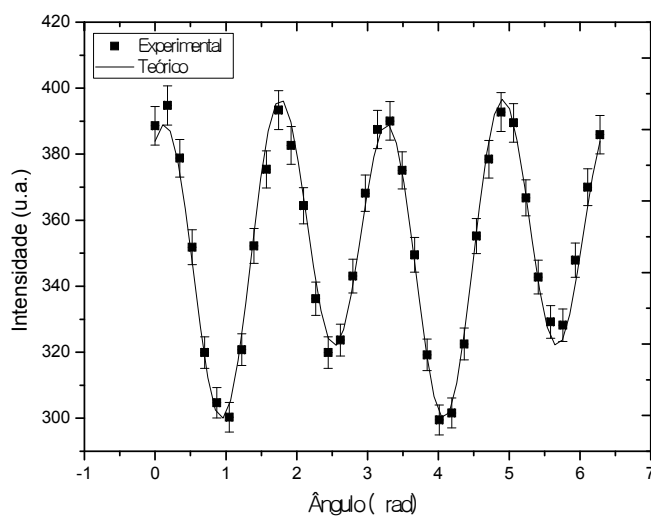


Figura A.2.11 Gráfico da elipsometria para a solução de MEH-PPV em THF com concentração de 0,002mg/mL, com excitação de 488nm, polarizador vertical e placa de onda de 543nm. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

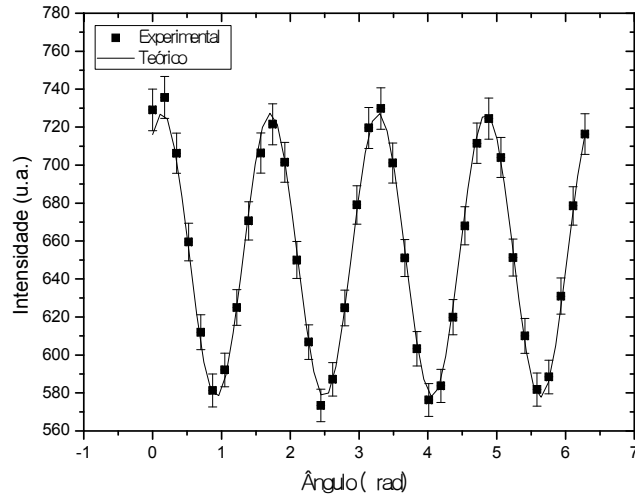


Figura A.2.12 Gráfico da elipsometria para a solução de MEH-PPV em THF com concentração de 0,02mg/mL, com excitação de 488nm, polarizador vertical e placa de onda de 543nm. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

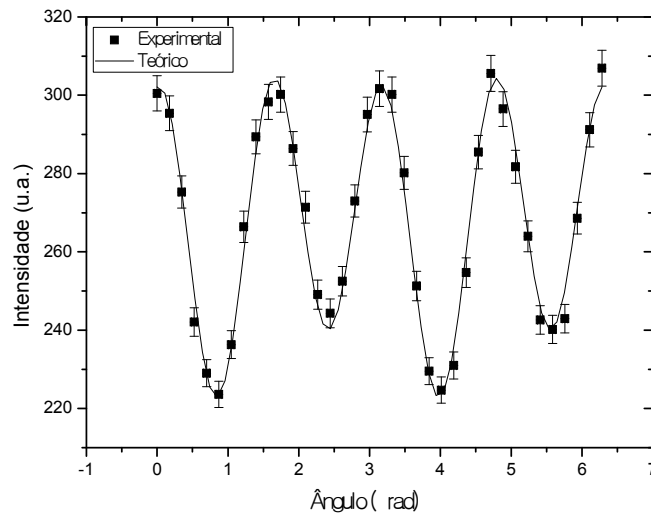


Figura A.2.13 Medidas de elipsometria para o MEH-PPV em solução de nitrobenzeno com THF, com 2,5% de nitrobenzeno. A amostra foi excitada em 488nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 543nm. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

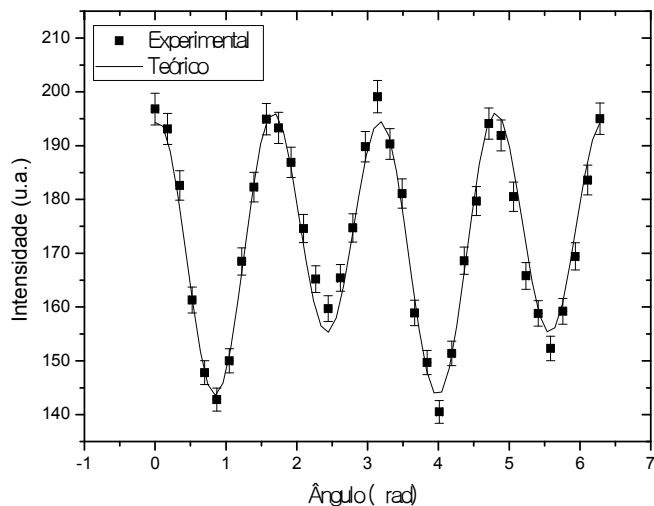


Figura A.2.14 Medidas de elipsometria para o MEH-PPV em solução de nitrobenzeno com THF, com 4,8% de nitrobenzeno. A amostra foi excitada em 488nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 543nm . Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

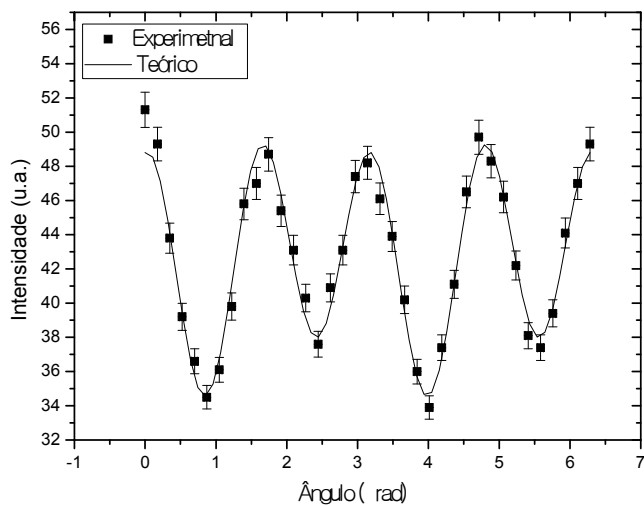


Figura A.2.15 Medidas de elipsometria para o MEH-PPV em solução de nitrobenzeno com THF, com 7,0% de nitrobenzeno. A amostra foi excitada em 488nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 543nm . Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

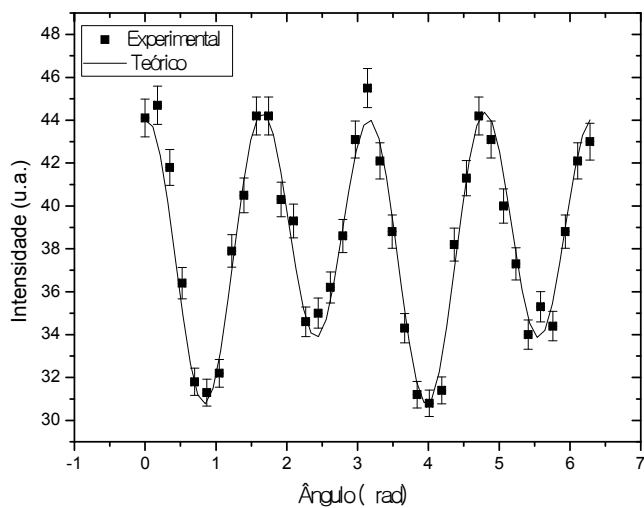


Figura A.2.16 Medidas de elipsometria para o MEH-PPV em solução de nitrobenzeno com THF, com 9,1% de nitrobenzeno. A amostra foi excitada em $488nm$ e o sinal de elipsometria foi coletado em $543nm$. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

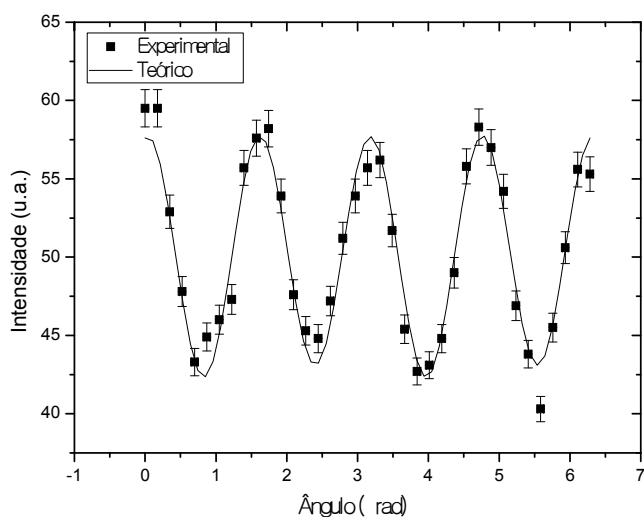


Figura A.2.17 Medidas de elipsometria para o MEH-PPV em solução de nitrobenzeno com THF, com 11,1% de nitrobenzeno. A amostra foi excitada em $488nm$ e o sinal de elipsometria foi coletado em $543nm$. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

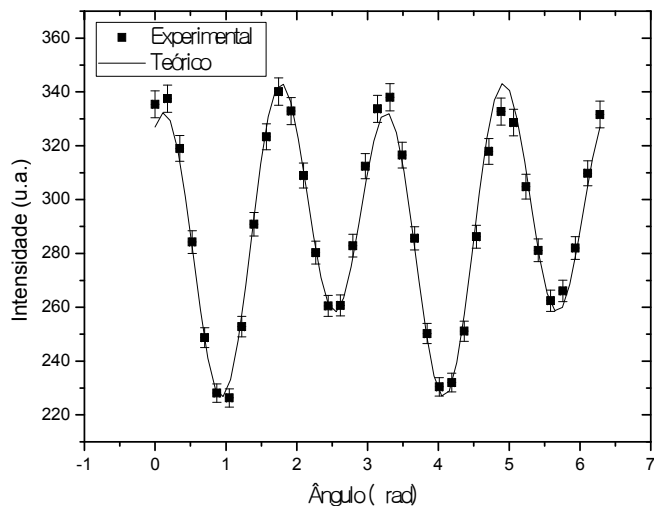


Figura A.2.18 Medidas de elipsometria para o MEH-PPV em solução de nitrobenzeno com THF, com 20,0% de nitrobenzeno. A amostra foi excitada em 488nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 543nm . Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

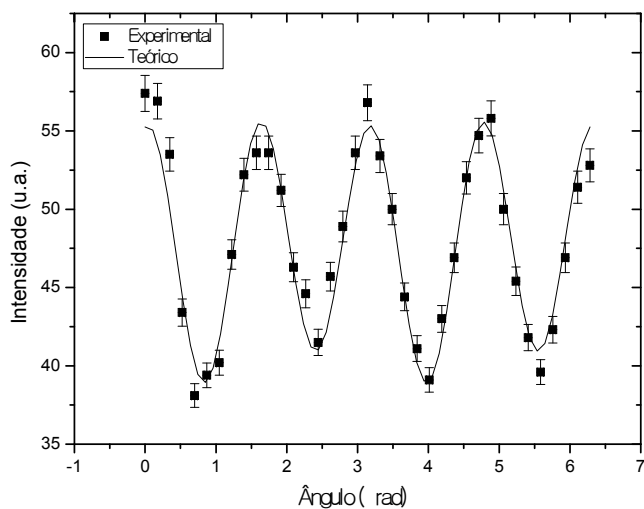


Figura A.2.19 Medidas de elipsometria para o MEH-PPV em solução de nitrobenzeno com THF, com 33,3% de nitrobenzeno. A amostra foi excitada em 488nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 543nm . Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

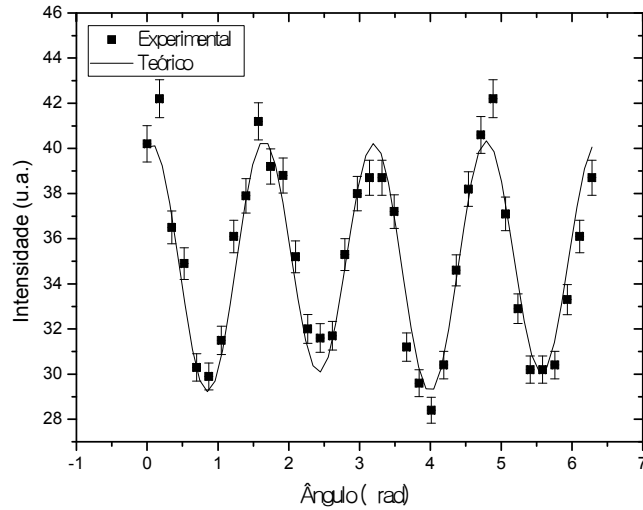


Figura A.2.20 Medidas de elipsometria para o MEH-PPV em solução de nitrobenzeno com THF, com 38,5% de nitrobenzeno. A amostra foi excitada em 488nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 543nm . Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

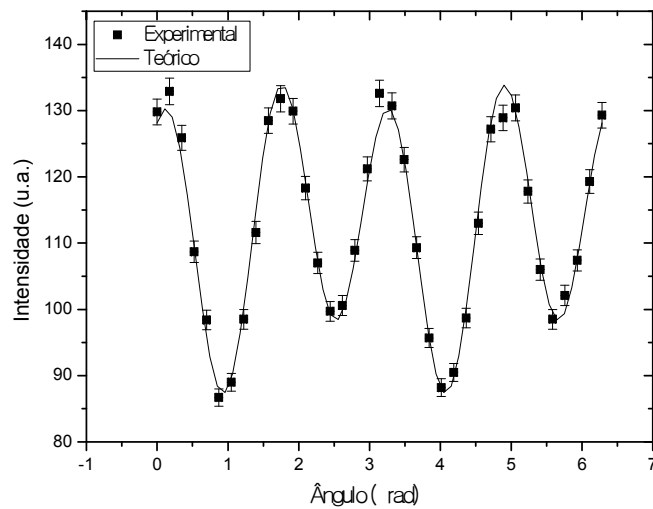


Figura A.2.21 Medidas de elipsometria para o MEH-PPV em solução de nitrobenzeno com THF, com 42,9% de nitrobenzeno. A amostra foi excitada em 488nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 543nm . Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

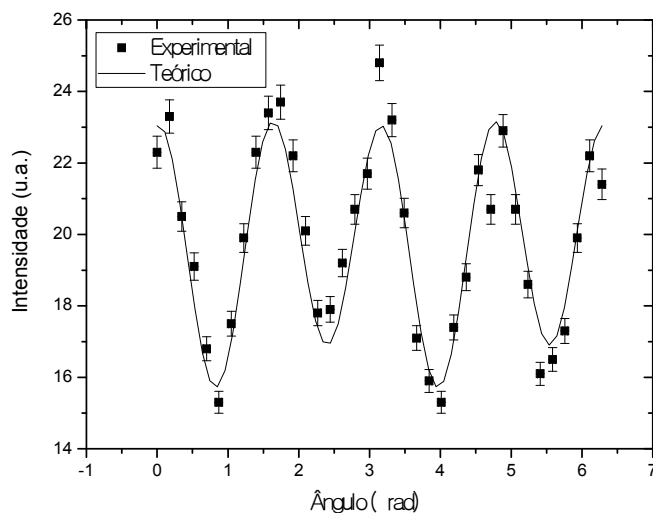


Figura A.2.22 Medidas de elipsometria para o MEH-PPV em solução de nitrobenzeno com THF, com 50,0% de nitrobenzeno. A amostra foi excitada em 488nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 543nm . Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

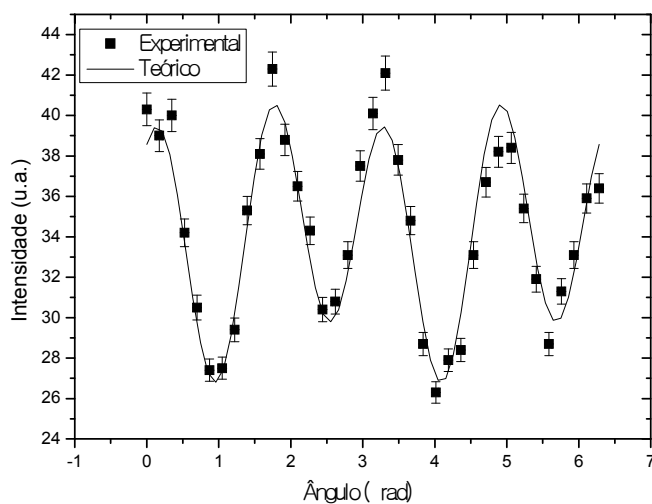


Figura A.2.23 Medidas de elipsometria para o MEH-PPV em solução de nitrobenzeno com THF, com 66,7% de nitrobenzeno. A amostra foi excitada em 488nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 543nm . Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

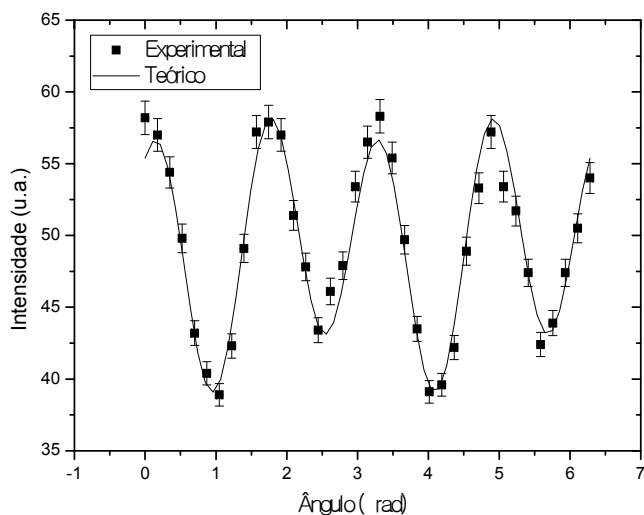


Figura A.2.24 Medidas de elipsometria para o MEH-PPV em solução de nitrobenzeno com THF, com 71,4% de nitrobenzeno. A amostra foi excitada em $488nm$ e o sinal de elipsometria foi coletado em $543nm$. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

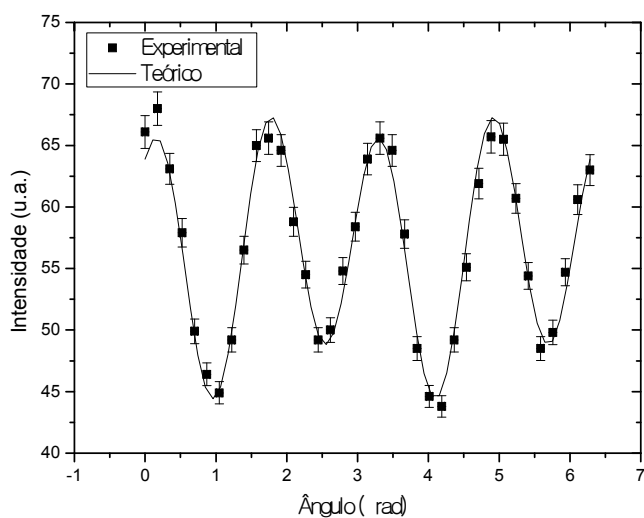


Figura A.2.25 Medidas de elipsometria para o MEH-PPV em solução de nitrobenzeno com THF, com 80,0% de nitrobenzeno. A amostra foi excitada em $488nm$ e o sinal de elipsometria foi coletado em $543nm$. Os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

A.3 PTHT-DBS

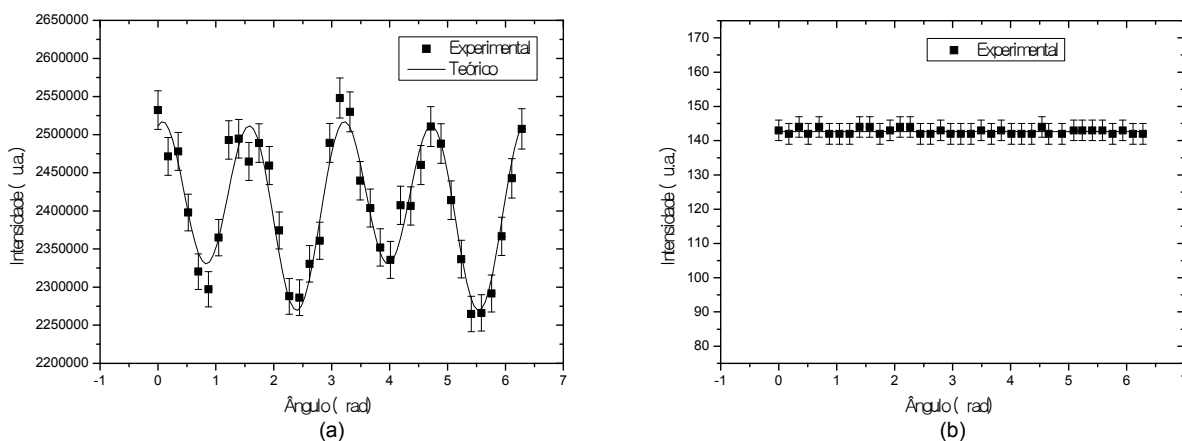


Figura A.3.1 Medidas de elipsometria para o precursor do PPV puro, ou seja, o PTHT, não convertido. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

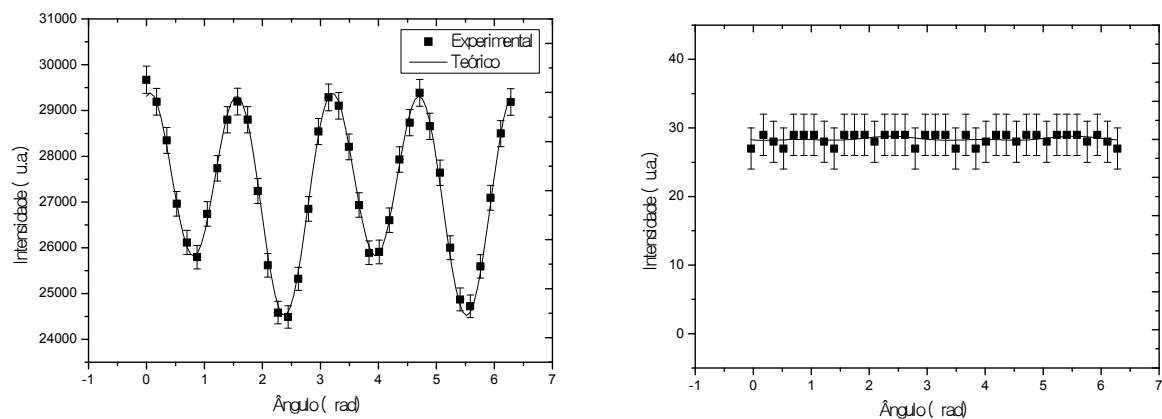


Figura A.3.2 Medidas de elipsometria para o PTHT-DBS não convertido, com a concentração de 1mol de PTHT para 0,1 mols de DBS, ou seja, com o acréscimo de 15% de DBS em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

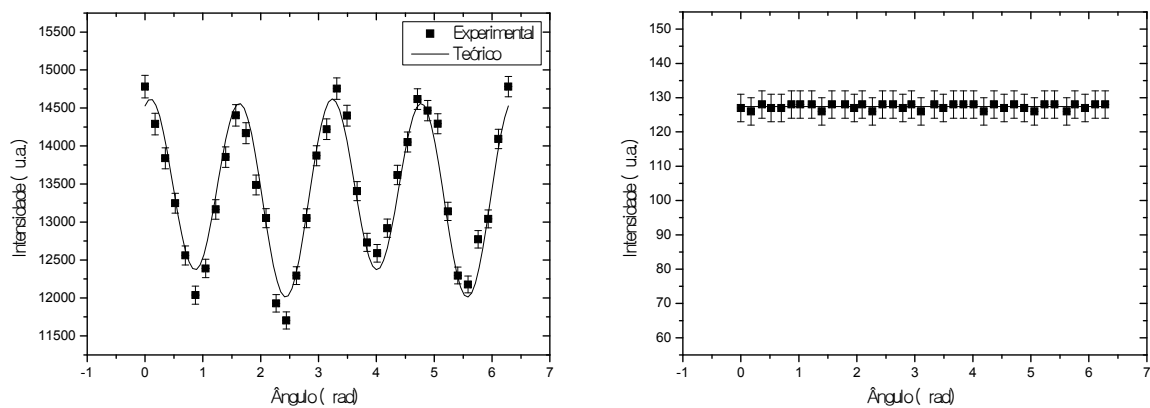


Figura A.3.3 Medidas de elipsometria para o PTHT-DBS não convertido, com a concentração de 1mol de PTHT para 0,2 mols de DBS, ou seja, com o acréscimo de 31% de DBS em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

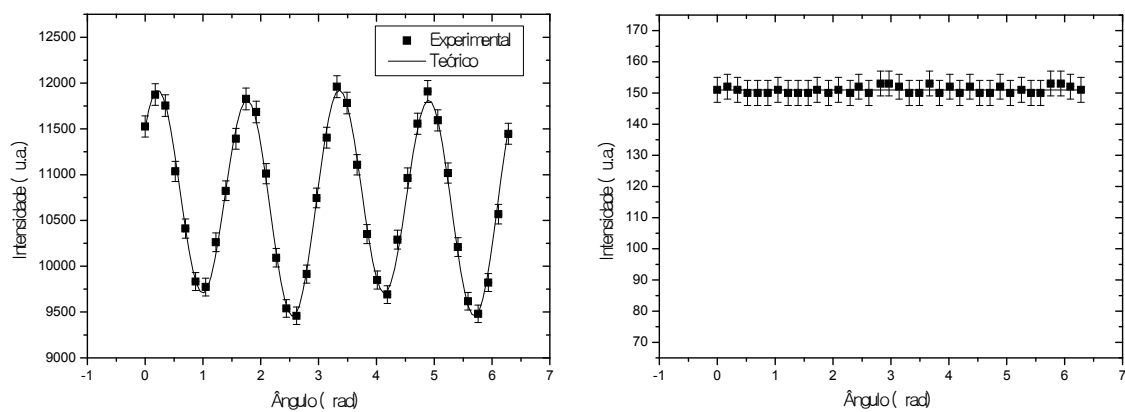


Figura A.3.4 Medidas de elipsometria para o PTHT-DBS não convertido, com a concentração de 1mol de PTHT para 1 mol de DBS, ou seja, com o acréscimo de 154% de DBS em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

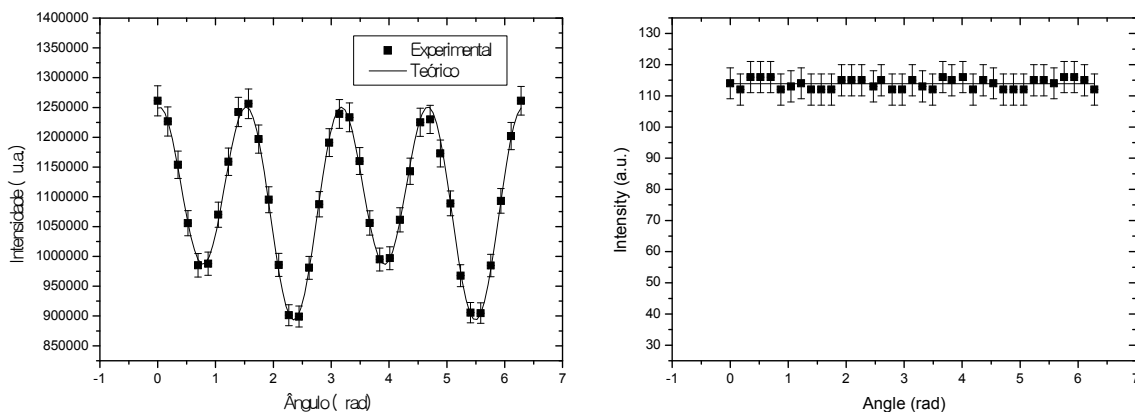


Figura A.3.5 Medidas de elipsometria para o PTHT-DBS não convertido, com a concentração de 1mol de PTHT para 2 mols de DBS, ou seja, com o acréscimo de 308% de DBS em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

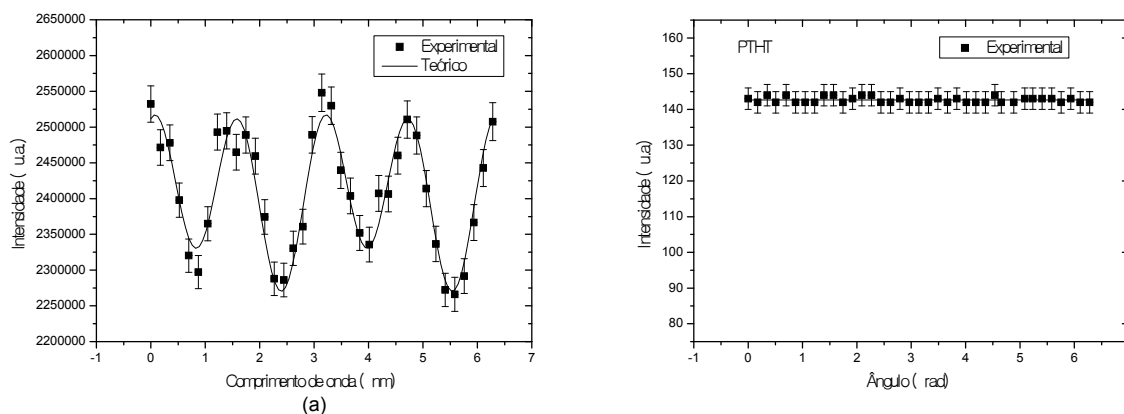


Figura A.3.6 Medidas de elipsometria para o PTHT-DBS não convertido, com a concentração de 1mol de PTHT para 4 mols de DBS, ou seja, com o acréscimo de 615% de DBS em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

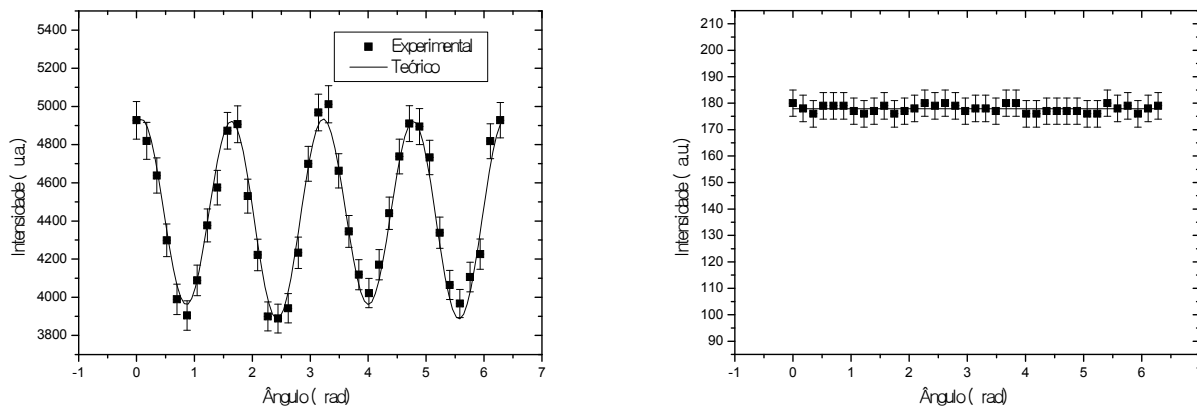


Figura A.3.7 Medidas de elipsometria para o PTHT-DBS não convertido, com a concentração de 1mol de PTHT para 5 mols de DBS, ou seja, com o acréscimo de 769% de DBS em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

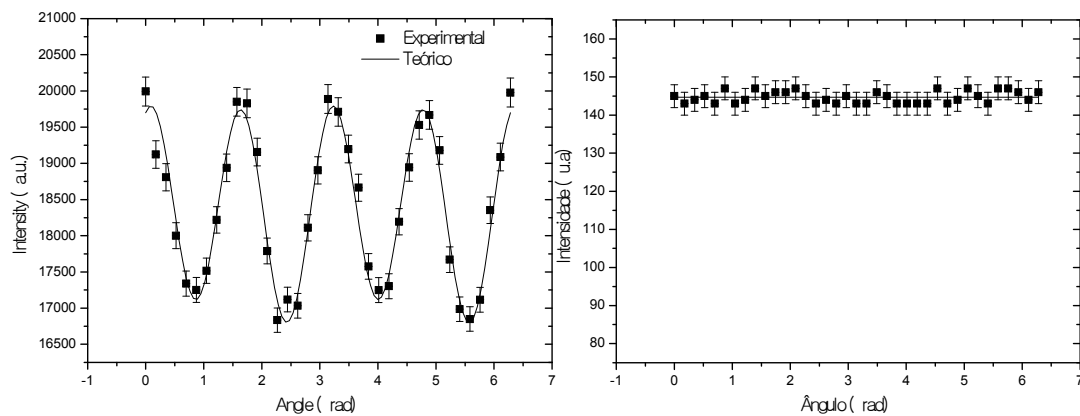


Figura A.3.8 Medidas de elipsometria para o PTHT-DBS não convertido, com a concentração de 1mol de PTHT para 10 mols de DBS, ou seja, com o acréscimo de 1538% de DBS em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

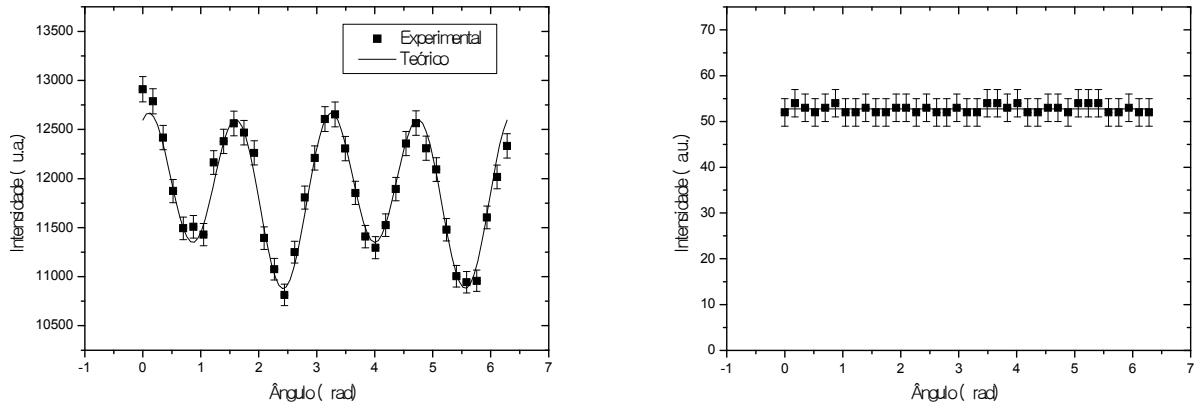


Figura A.3.9 Medidas de elipsometria para o PTHT-DBS não convertido, com a concentração de 1mol de PTHT para 15 mols de DBS, ou seja, com o acréscimo de 2307% de DBS em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

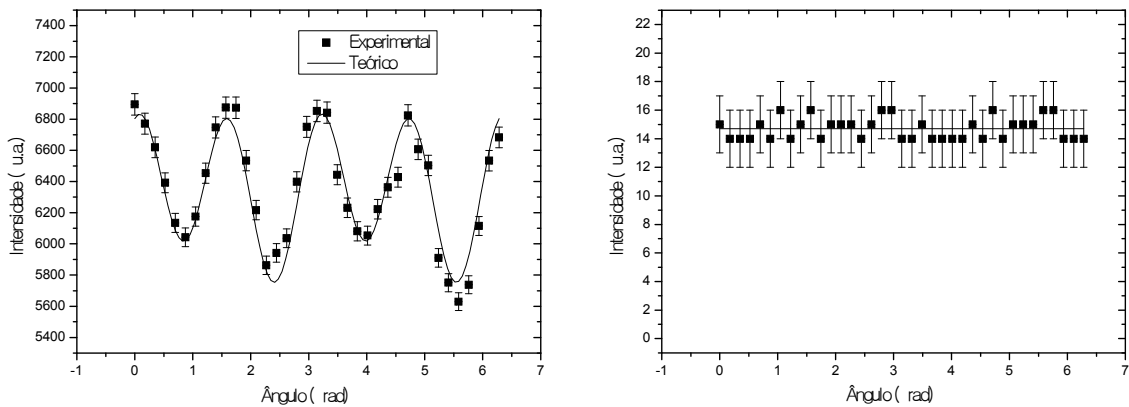


Figura A.3.10 Medidas de elipsometria para o PTHT-DBS não convertido, com a concentração de 1mol de PTHT para 20 mols de DBS, ou seja, com o acréscimo de 3076% de DBS em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

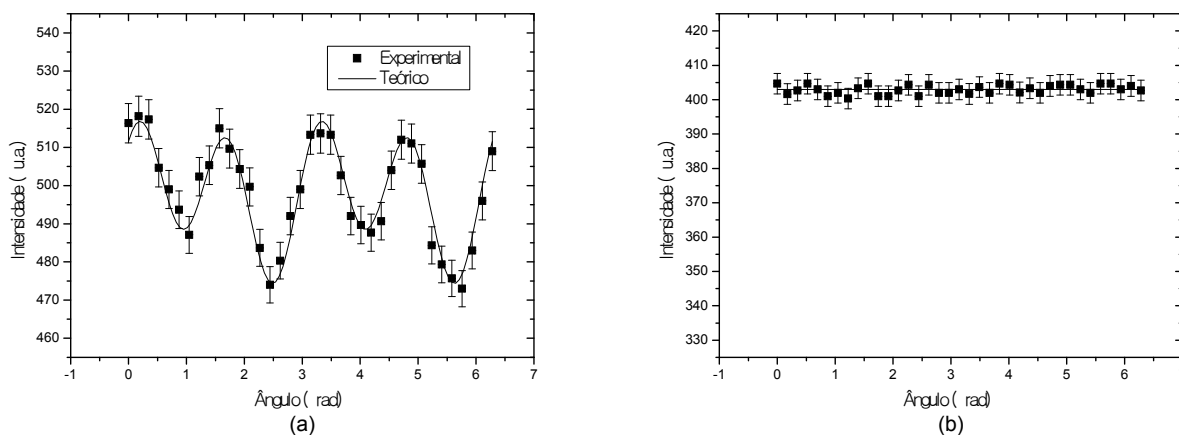


Figura A.3.11 Medidas de elipsometria para o precursor do PPV puro, ou seja, o PTHT, convertido a 100°C. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

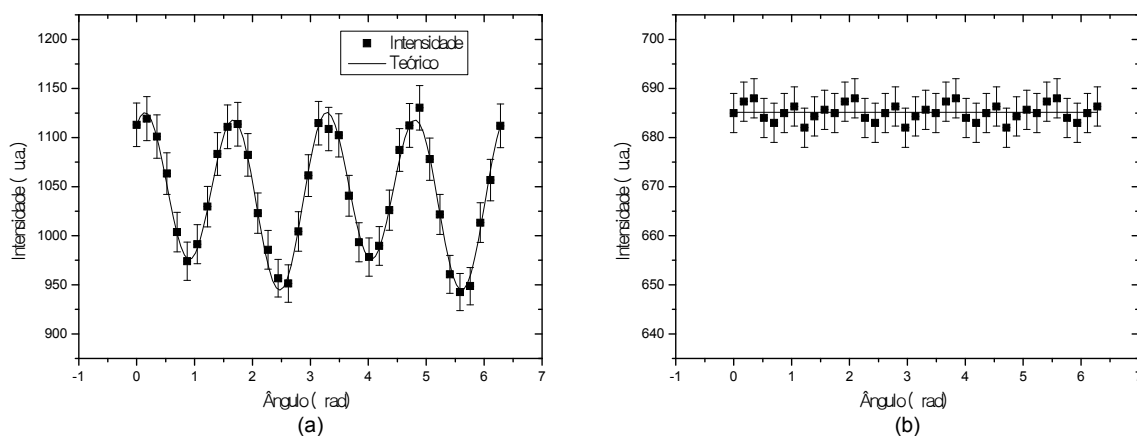


Figura A.3.12 Medidas de elipsometria para o PTHT-DBS convertido a 100°C, com a concentração de 1mol de PTHT para 0,1 mols de DBS, ou seja, com o acréscimo de 15% de DBS em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

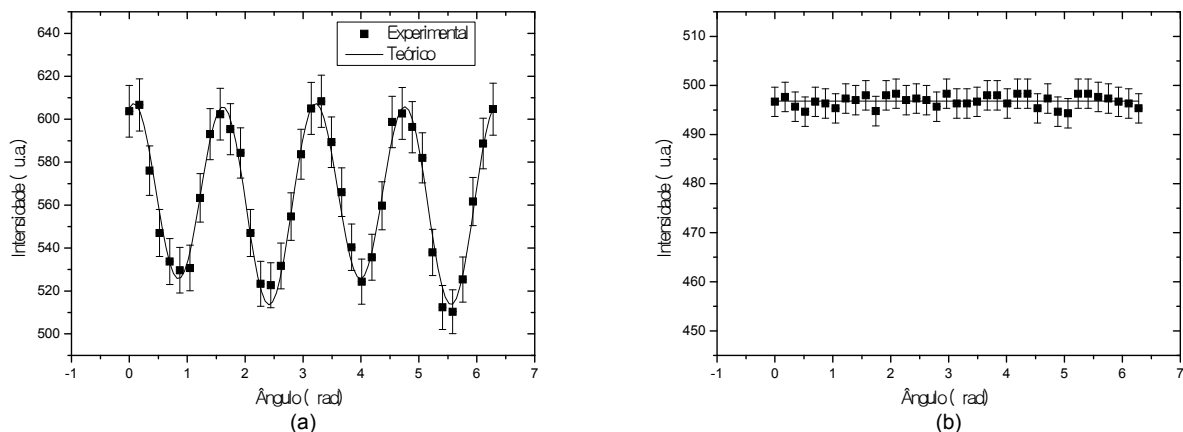


Figura A.3.13 Medidas de elipsometria para o PTHT-DBS convertido a 100°C , com a concentração de 1 mol de PTHT para 0,2 mols de DBS, ou seja, com o acréscimo de 31% de DBS em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

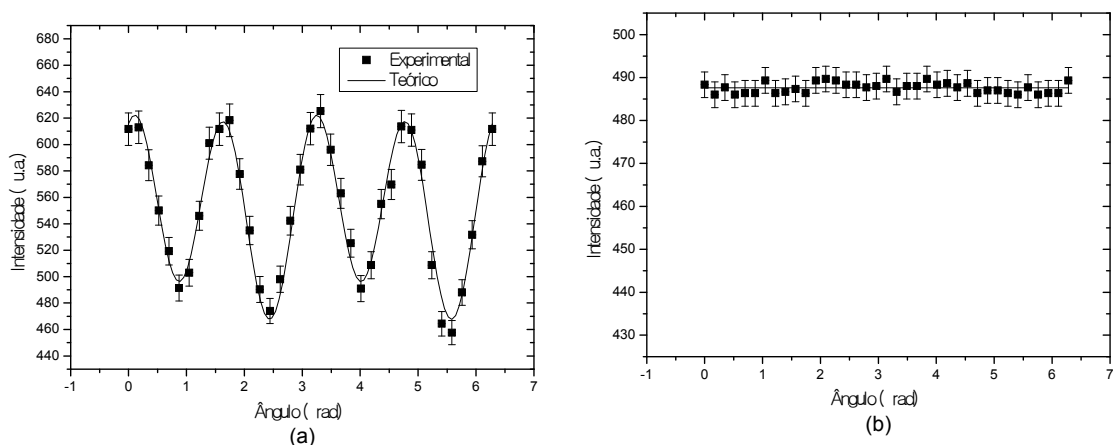


Figura A.3.14 Medidas de elipsometria para o PTHT-DBS convertido a 100°C , com a concentração de 1 mol de PTHT para 1 mol de DBS, ou seja, com o acréscimo de 154% de DBS em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

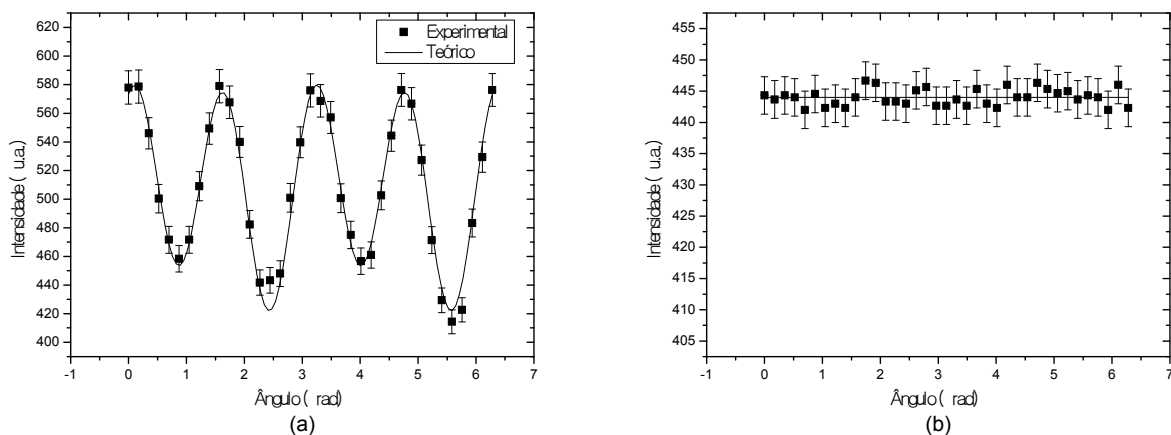


Figura A.3.15 Medidas de elipsometria para o PTHT-DBS convertido a 100°C, com a concentração de 1mol de PTHT para 2 mols de DBS, ou seja, com o acréscimo de 308% de DBS em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

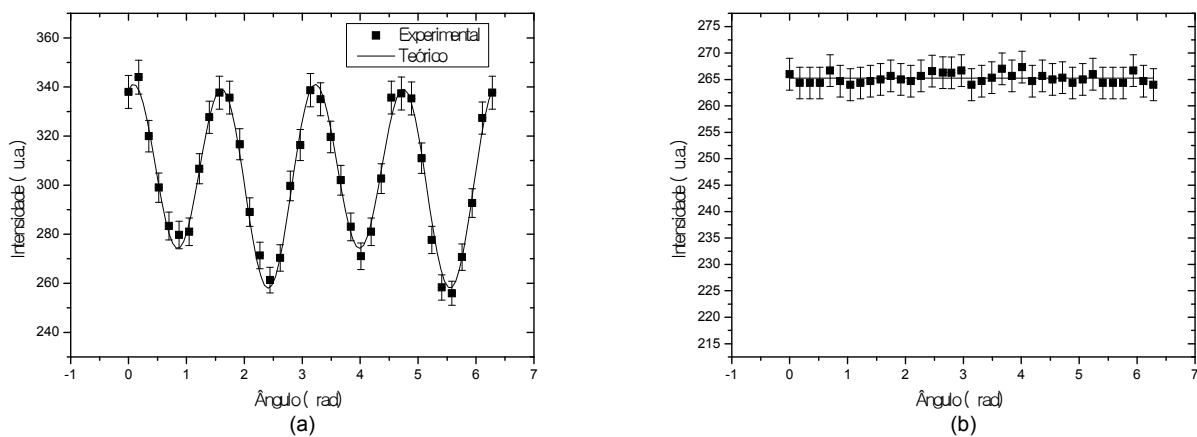


Figura A.3.16 Medidas de elipsometria para o PTHT-DBS convertido a 100°C, com a concentração de 1mol de PTHT para 4 mols de DBS, ou seja, com o acréscimo de 615% de DBS em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

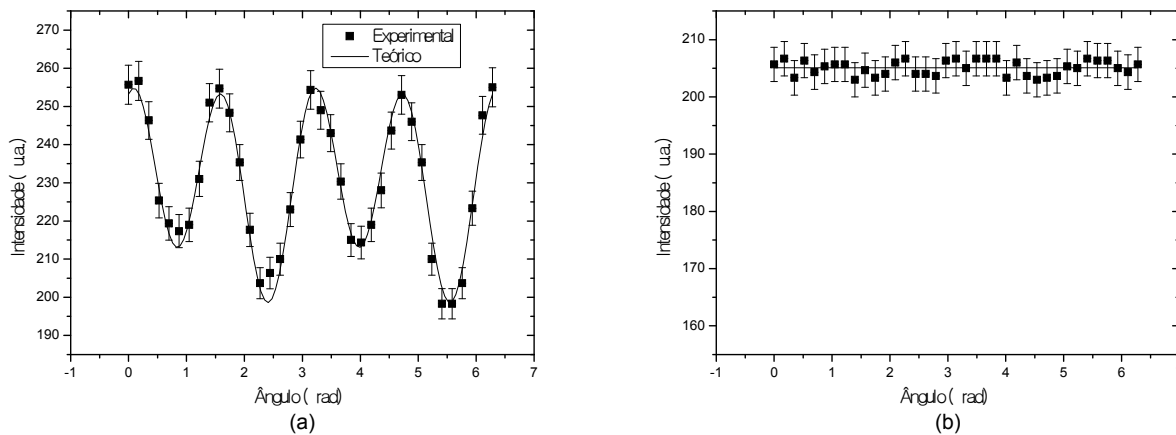


Figura A.3.17 Medidas de elipsometria para o PTHT-DBS convertido a 100°C , com a concentração de 1 mol de PTHT para 5 mols de DBS, ou seja, com o acréscimo de 769% de DBS em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

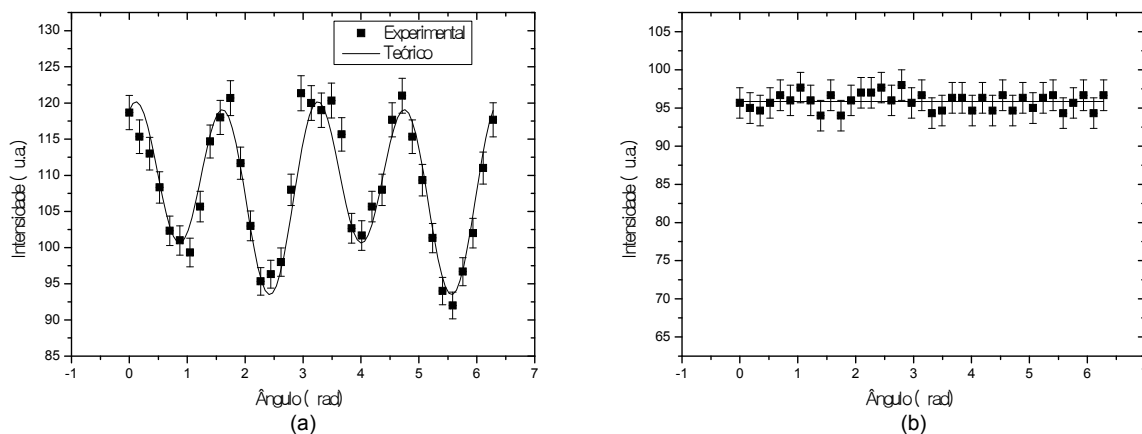


Figura A.3.18 Medidas de elipsometria para o PTHT-DBS convertido a 100°C , com a concentração de 1 mol de PTHT para 10 mols de DBS, ou seja, com o acréscimo de 1538% de DBS em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

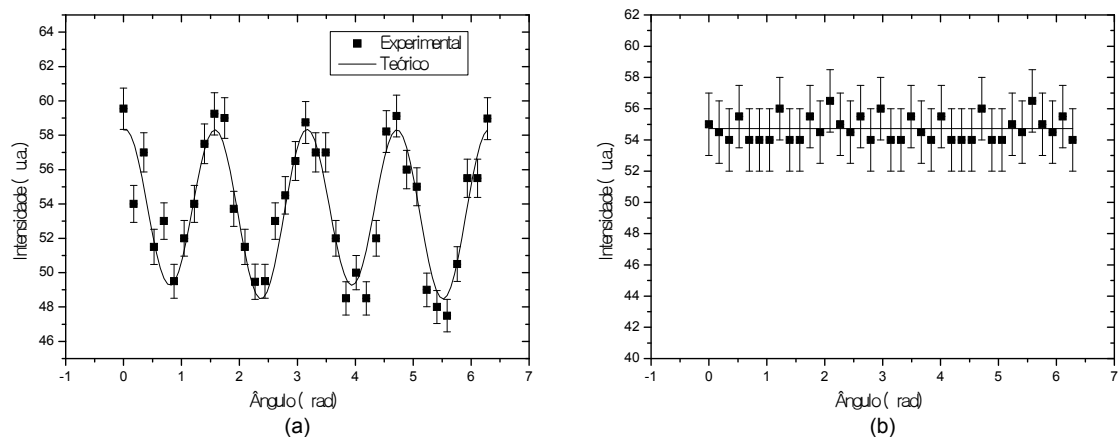


Figura A.3.19 Medidas de elipsometria para o PTHT-DBS convertido a 100°C , com a concentração de 1mol de PTHT para 15 mols de DBS, ou seja, com o acréscimo de 2307% de DBS em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

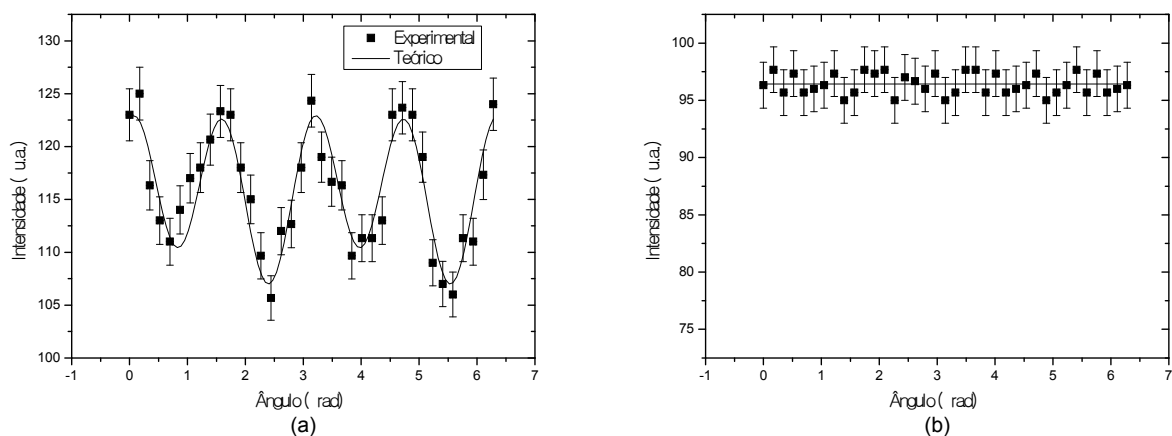


Figura A.3.20 Medidas de elipsometria para o PTHT-DBS convertido a 100°C , com a concentração de 1mol de PTHT para 20 mols de DBS, ou seja, com o acréscimo de 3076% de DBS em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

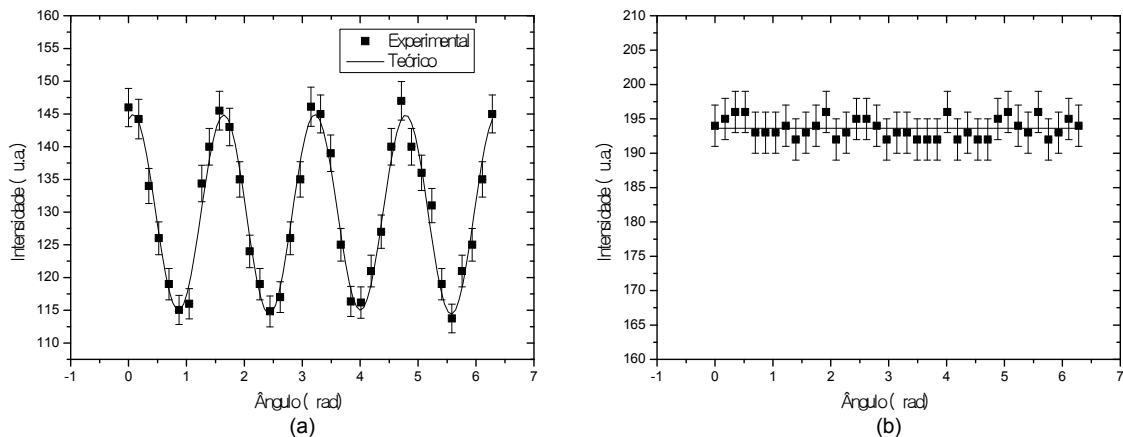


Figura A.3.21 Medidas de elipsometria para o precursor do PPV puro, ou seja, o PTHHT, convertido a 200°C. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

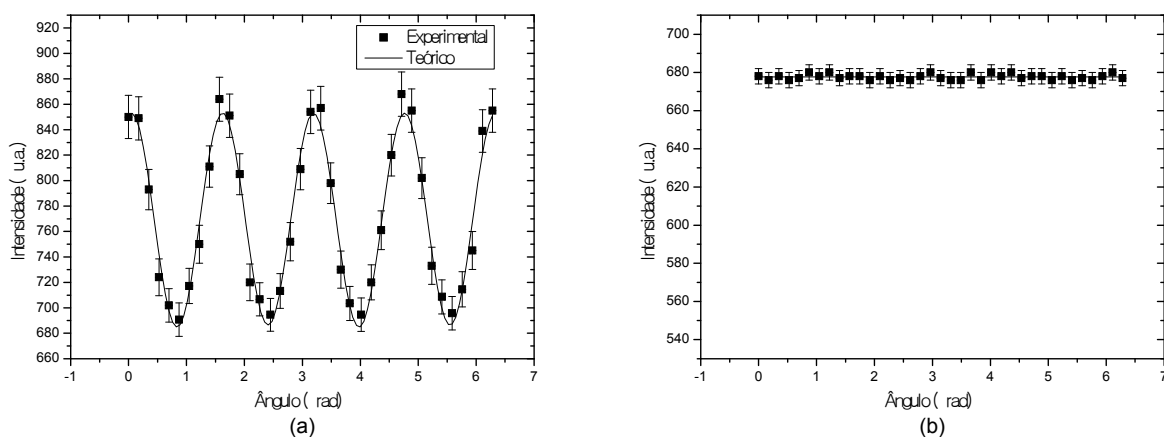


Figura A.3.22 Medidas de elipsometria para o PTHHT-DBS convertido a 200°C, com a concentração de 1mol de PTHHT para 0,1 mols de DBS, ou seja, com o acréscimo de 15% de DBS em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

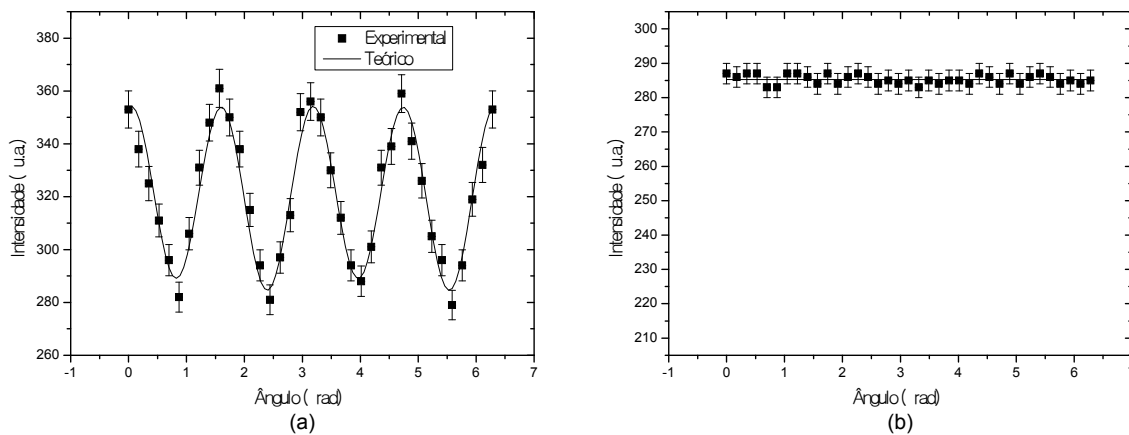


Figura A.3.23 Medidas de elipsometria para o PTHT-DBS convertido a 200°C, com a concentração de 1mol de PTHT para 0,2 mols de DBS, ou seja, com o acréscimo de 31% de DBS em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

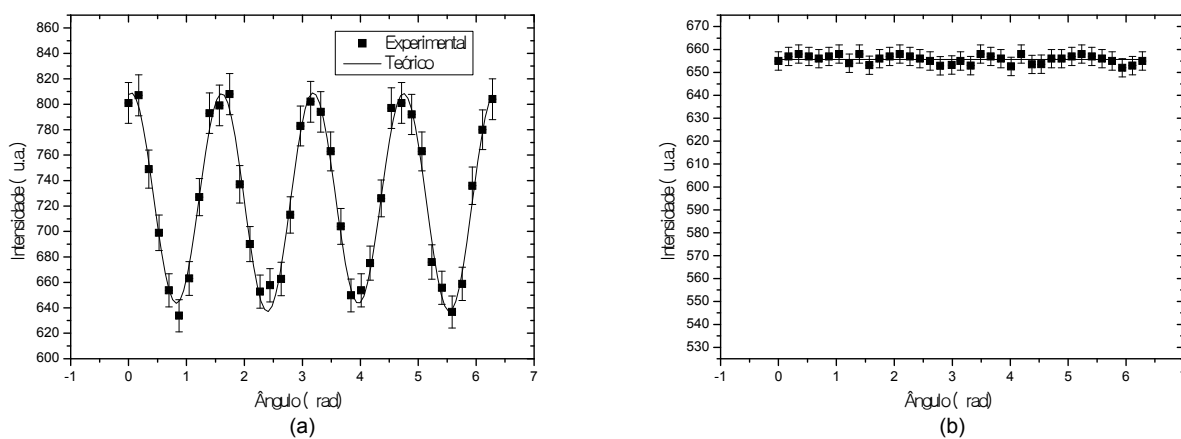


Figura A.3.24 Medidas de elipsometria para o PTHT-DBS convertido a 200°C, com a concentração de 1mol de PTHT para 1 mol de DBS, ou seja, com o acréscimo de 154% de DBS em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

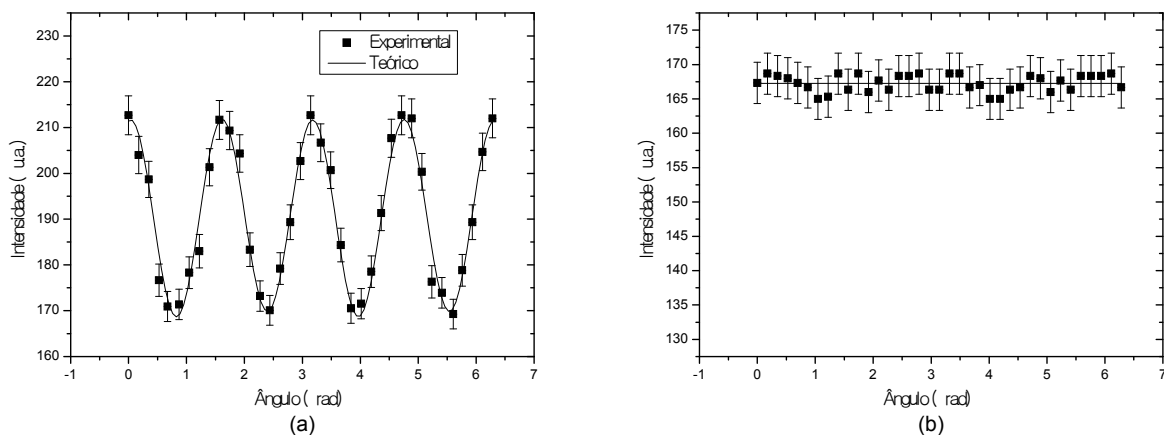


Figura A.3.25 Medidas de elipsometria para o PTHT-DBS convertido a 200°C, com a concentração de 1mol de PTHT para 2 mols de DBS, ou seja, com o acréscimo de 308% de DBS em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

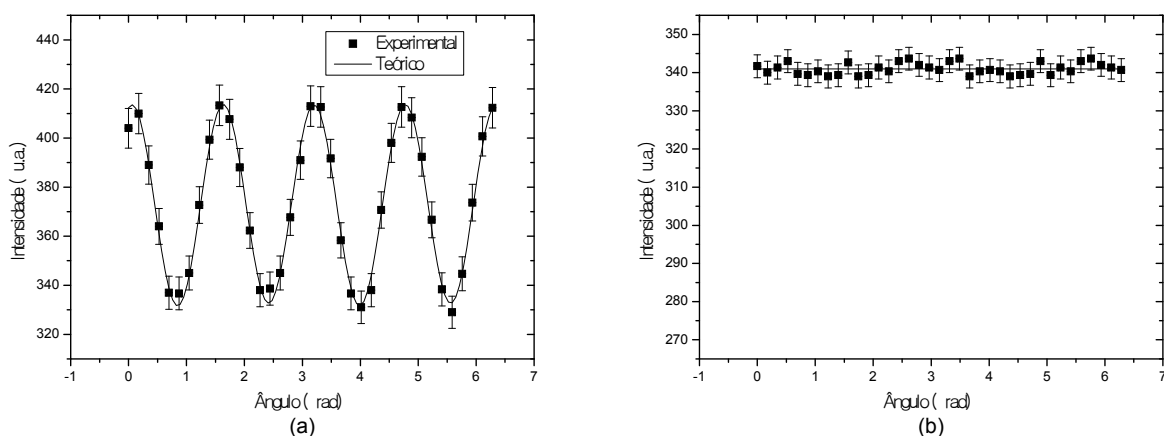


Figura A.3.26 Medidas de elipsometria para o PTHT-DBS convertido a 200°C, com a concentração de 1mol de PTHT para 4 mols de DBS, ou seja, com o acréscimo de 615% de DBS em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

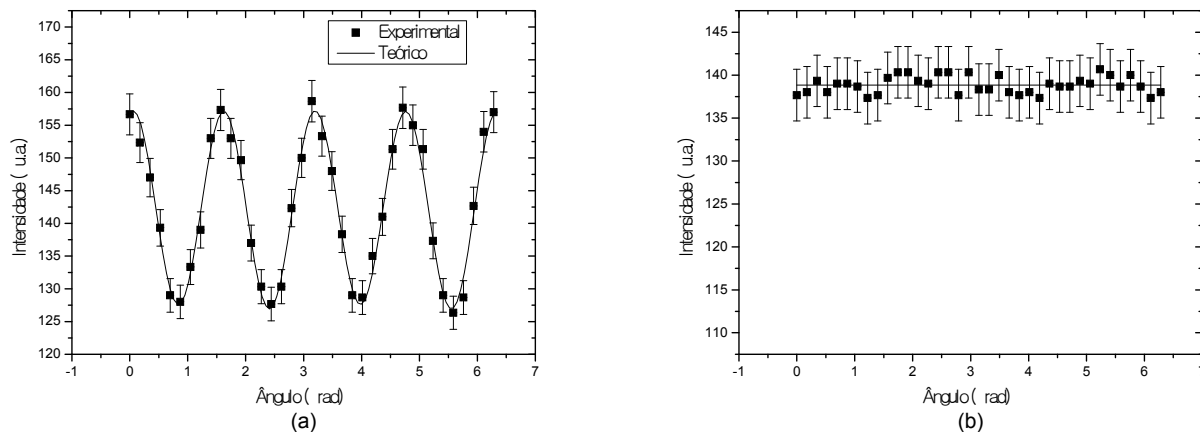


Figura A.3.27 Medidas de elipsometria para o PTHT-DBS convertido a 200°C, com a concentração de 1mol de PTHT para 5 mols de DBS, ou seja, com o acréscimo de 769% de DBS em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

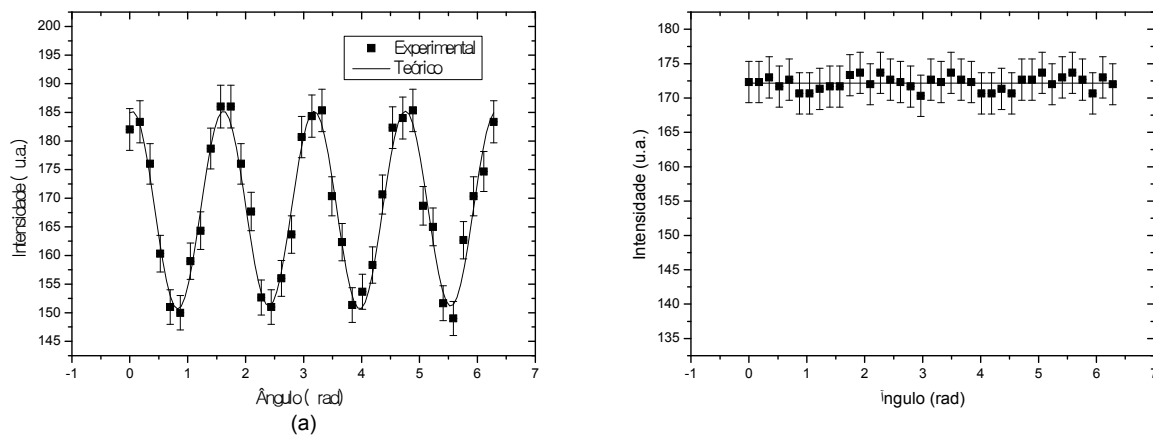


Figura A.3.28 Medidas de elipsometria para o PTHT-DBS convertido a 200°C, com a concentração de 1mol de PTHT para 10 mols de DBS, ou seja, com o acréscimo de 1538% de DBS em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

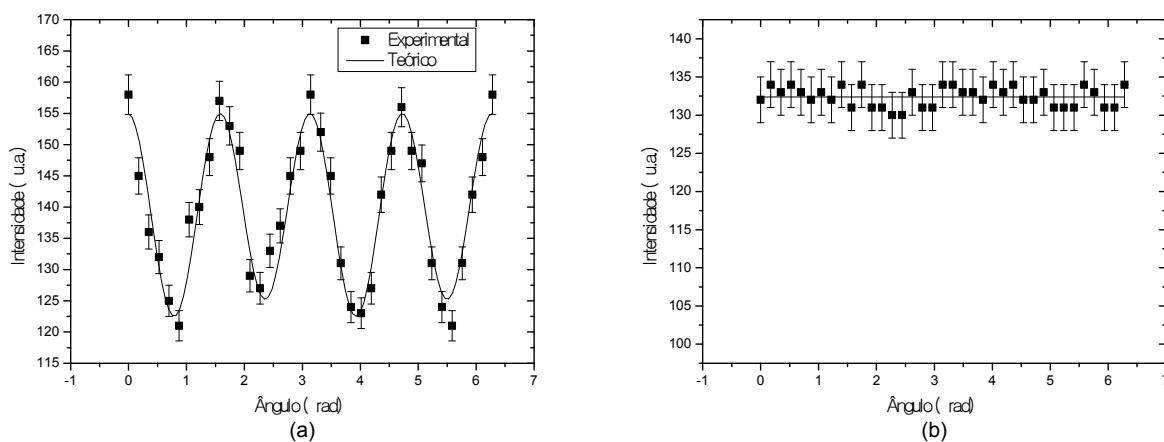


Figura A.3.29 Medidas de elipsometria para o PTHT-DBS convertido a 200°C, com a concentração de 1mol de PTHT para 15 mols de DBS, ou seja, com o acréscimo de 2307% de DBS em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

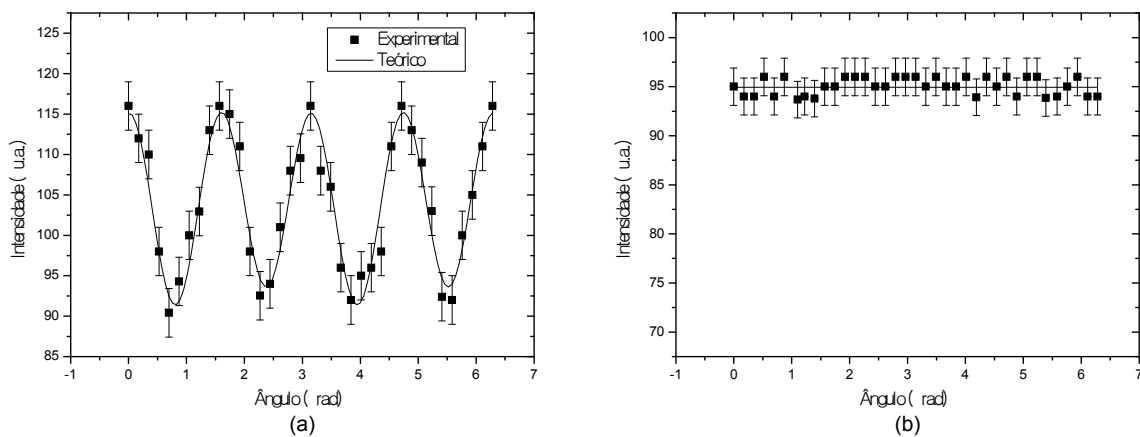


Figura A.3.30 Medidas de elipsometria para o PTHT-DBS convertido a 200°C, com a concentração de 1mol de PTHT para 20 mols de DBS, ou seja, com o acréscimo de 3076% de DBS em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

A.4 PTHT-LiCl

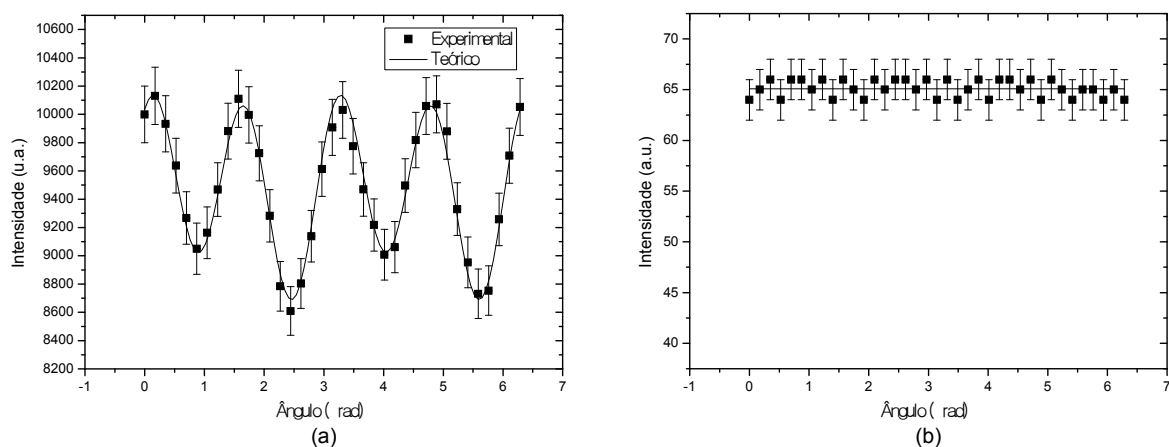


Figura A.4.1 Medidas de elipsometria para o PTHT-LiCl não convertido, com a concentração de 1mol de PTHT para 0,1 mols de LiCl, ou seja, com o acréscimo de 1,9% de LiCl em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

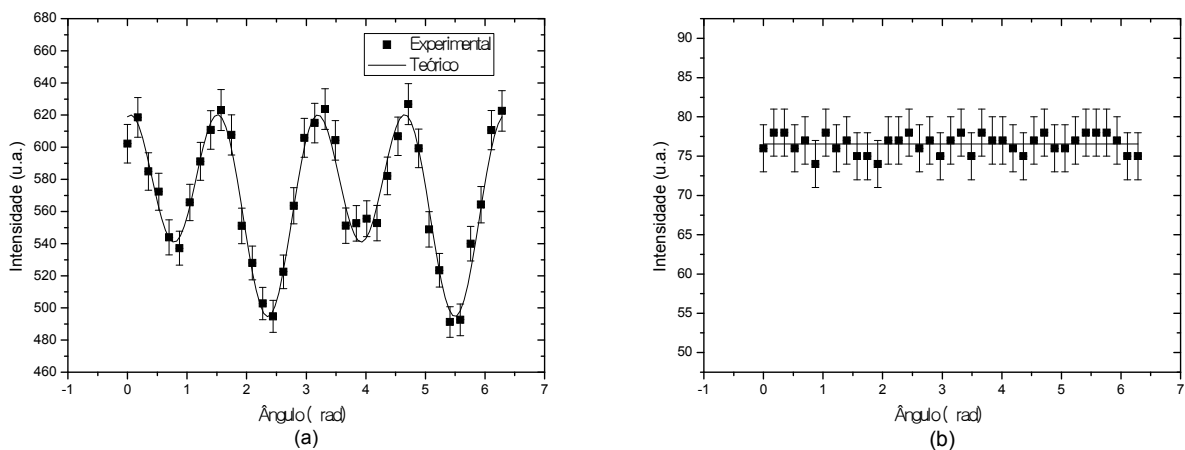


Figura A.4.2 Medidas de elipsometria para o PTHT-LiCl não convertido, com a concentração de 1mol de PTHT para 0,2 mols de LiCl, ou seja, com o acréscimo de 3,7% de LiCl em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

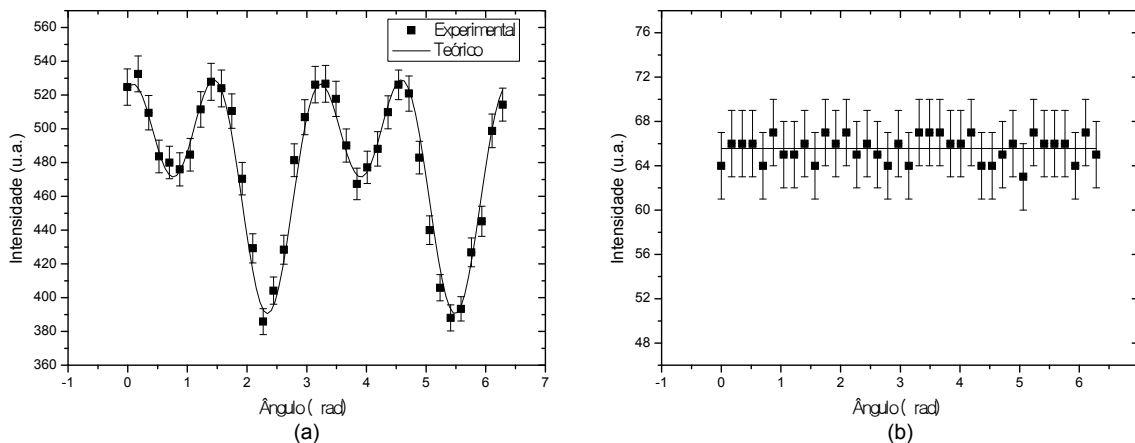


Figura A.4.3 Medidas de elipsometria para o PTHT-LiCl não convertido, com a concentração de 1mol de PTHT para 1 mol de LiCl, ou seja, com o acréscimo de 18,7% de LiCl em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

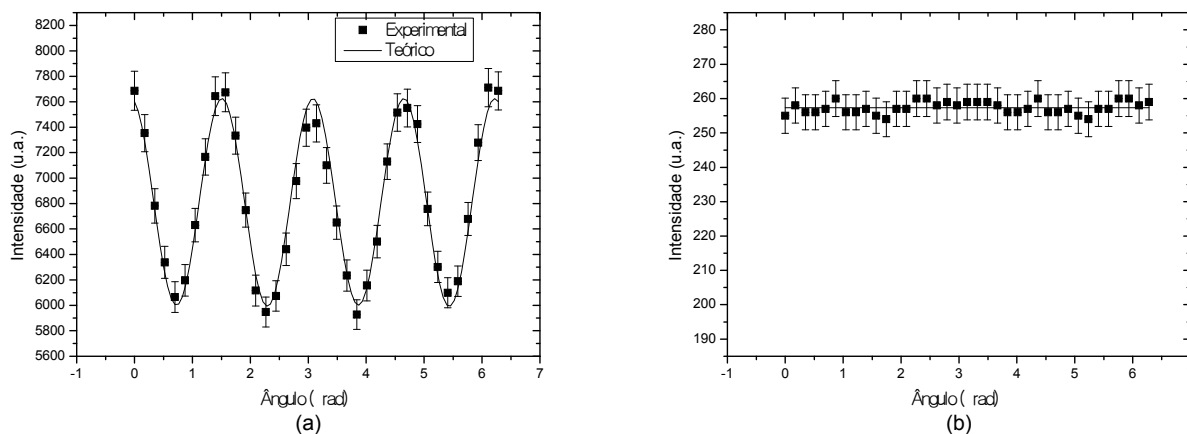


Figura A.4.4 Medidas de elipsometria para o PTHT-LiCl não convertido, com a concentração de 1mol de PTHT para 2 mols de LiCl, ou seja, com o acréscimo de 37,4% de LiCl em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

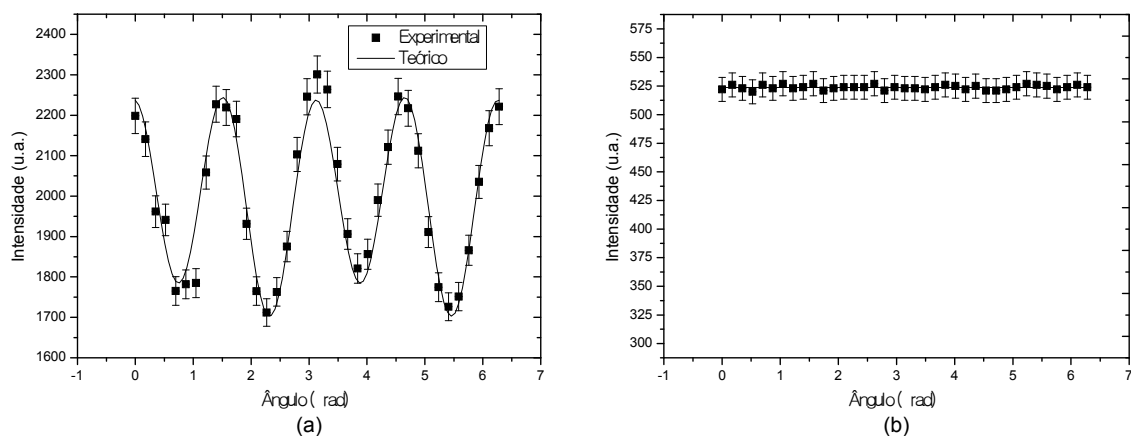


Figura A.4.5 Medidas de elipsometria para o PTHT-LiCl não convertido, com a concentração de 1mol de PTHT para 3 mols de LiCl, ou seja, com o acréscimo de 56.2% de LiCl em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

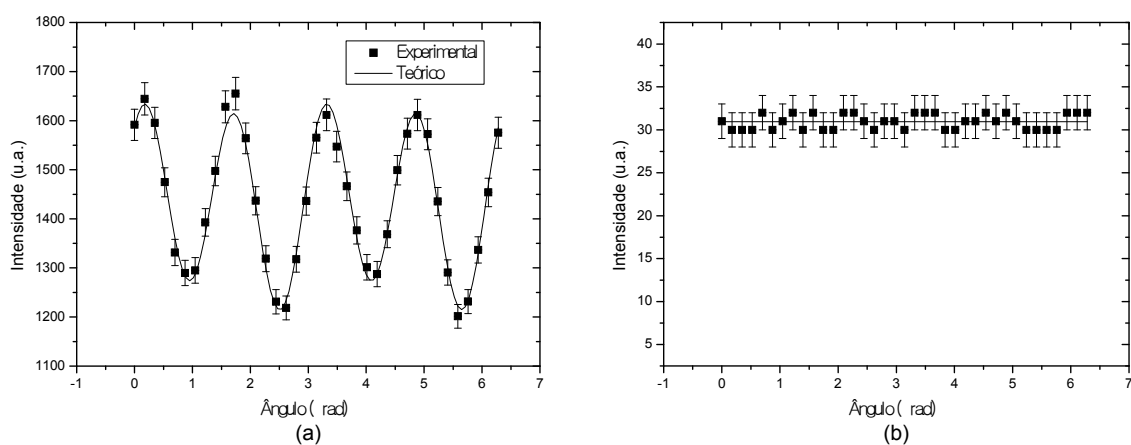


Figura A.4.6 Medidas de elipsometria para o PTHT-LiCl não convertido, com a concentração de 1mol de PTHT para 4 mols de LiCl, ou seja, com o acréscimo de 74.8% de LiCl em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

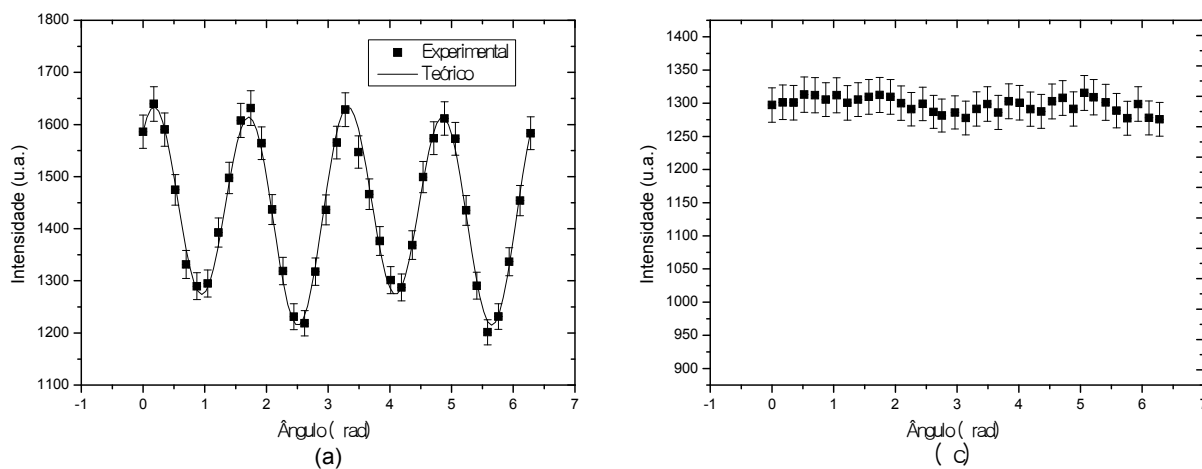


Figura A.4.7 Medidas de elipsometria para o PTHT-LiCl não convertido, com a concentração de 1mol de PTHT para 6 mols de LiCl, ou seja, com o acréscimo de 112,4% de LiCl em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

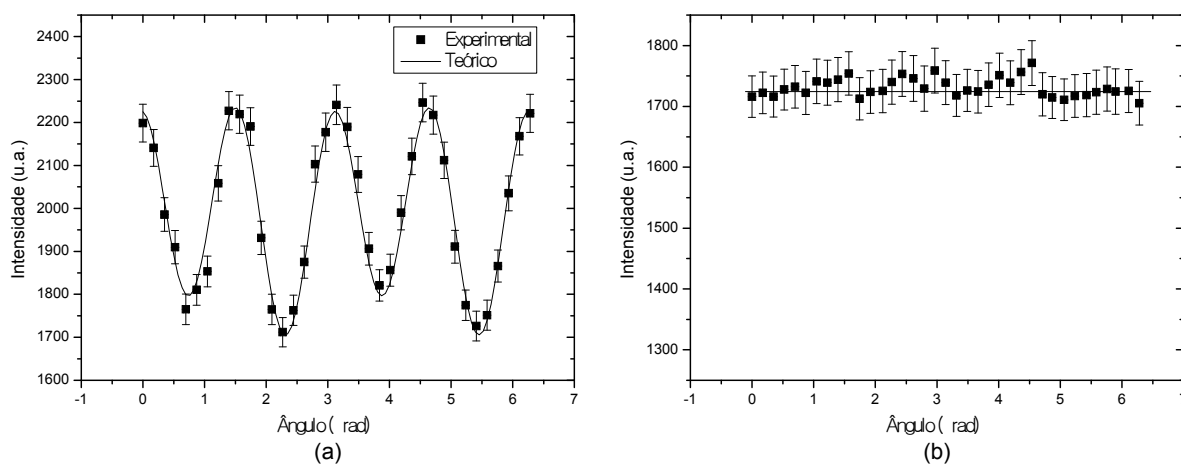


Figura A.4.8 Medidas de elipsometria para o PTHT-LiCl não convertido, com a concentração de 1mol de PTHT para 7 mols de LiCl, ou seja, com o acréscimo de 131,1% de LiCl em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

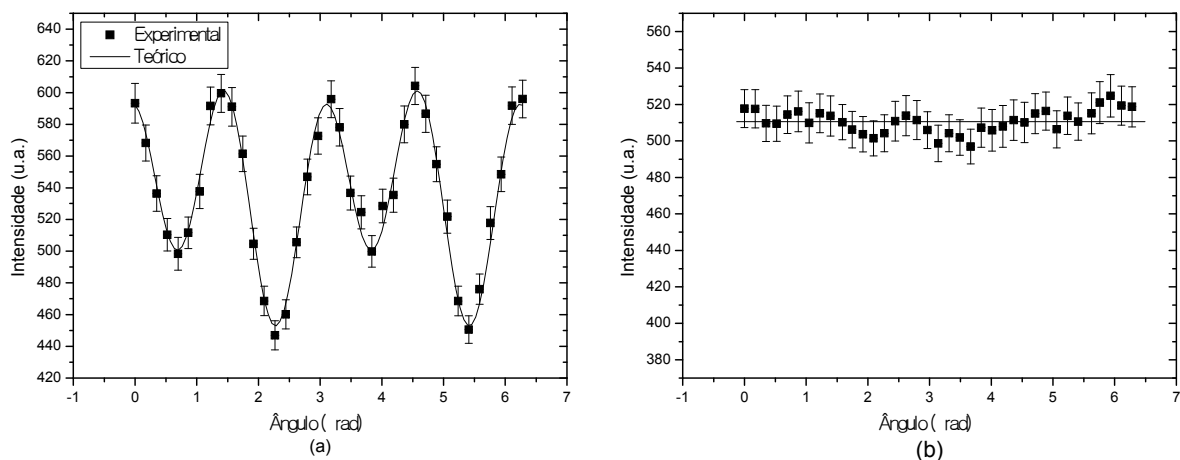


Figura A.4.9 Medidas de elipsometria para o PTHT-LiCl não convertido, com a concentração de 1mol de PTHT para 8 mols de LiCl, ou seja, com o acréscimo de 149,8% de LiCl em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

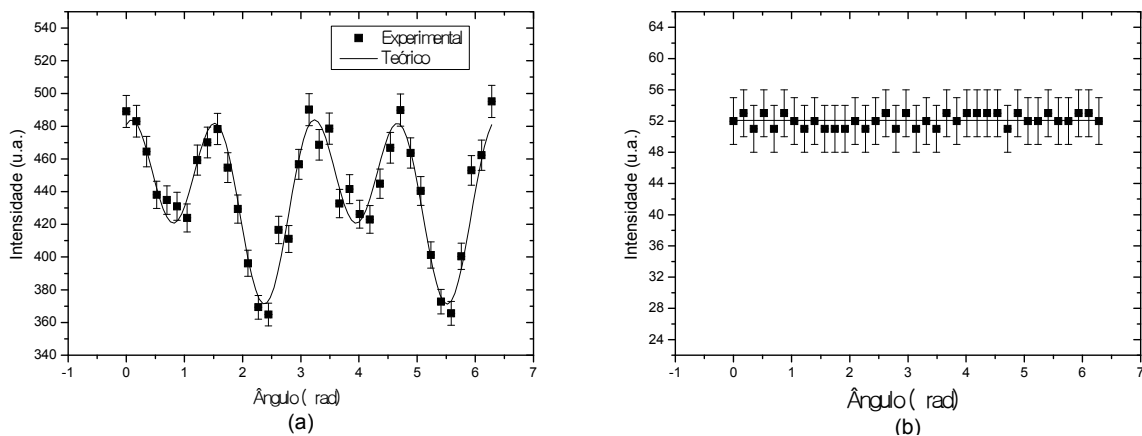


Figura A.4.10 Medidas de elipsometria para o PTHT-LiCl não convertido, com a concentração de 1mol de PTHT para 10 mols de LiCl, ou seja, com o acréscimo de 187,2% de LiCl em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

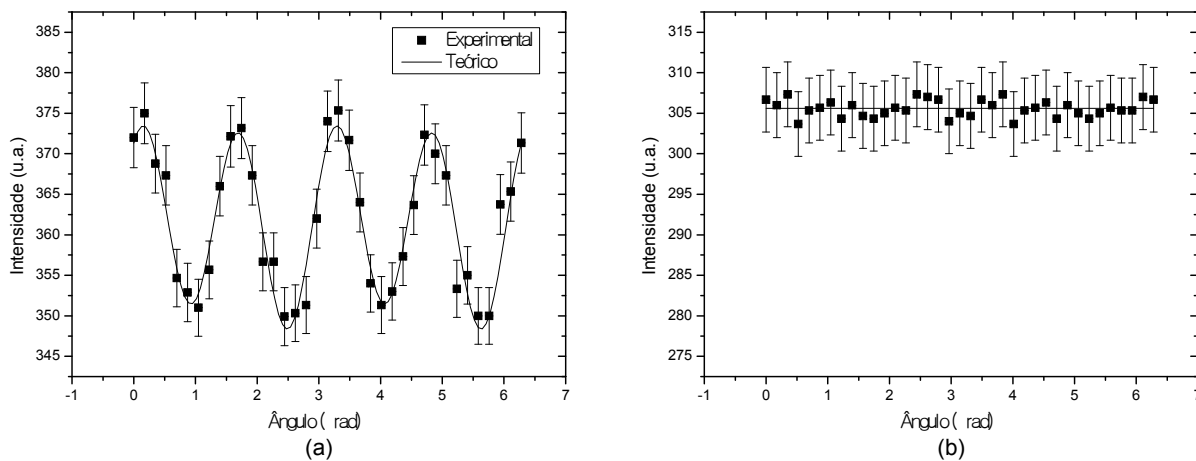


Figura A.4.11 Medidas de elipsometria para o PTHT-LiCl convertido à 100°C, com a concentração de 1mol de PTHT para 0,1 mols de LiCl, ou seja, com o acréscimo de 1,9% de LiCl em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

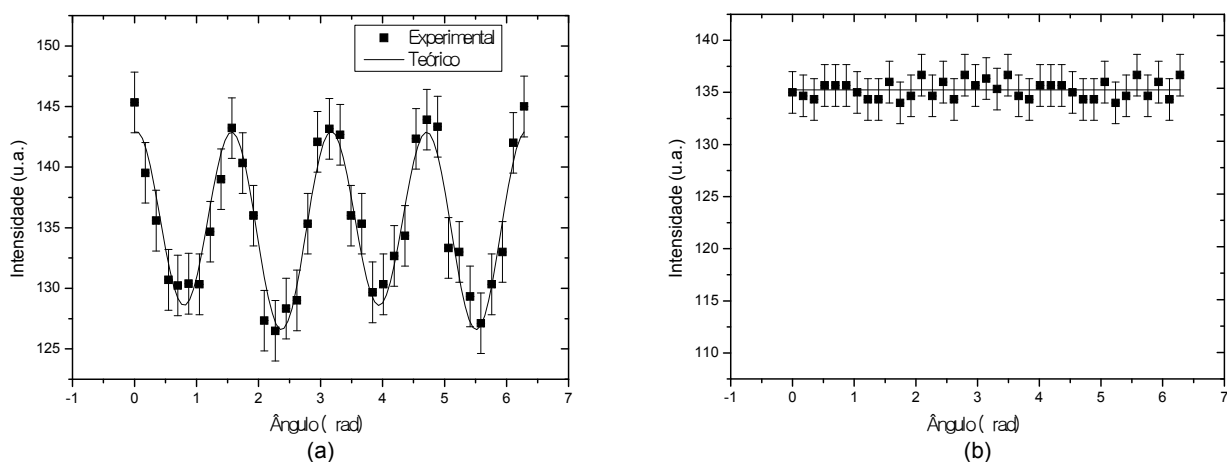


Figura A.4.12 Medidas de elipsometria para o PTHT-LiCl convertido à 100°C, com a concentração de 1mol de PTHT para 0,2 mols de LiCl, ou seja, com o acréscimo de 3,7% de LiCl em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

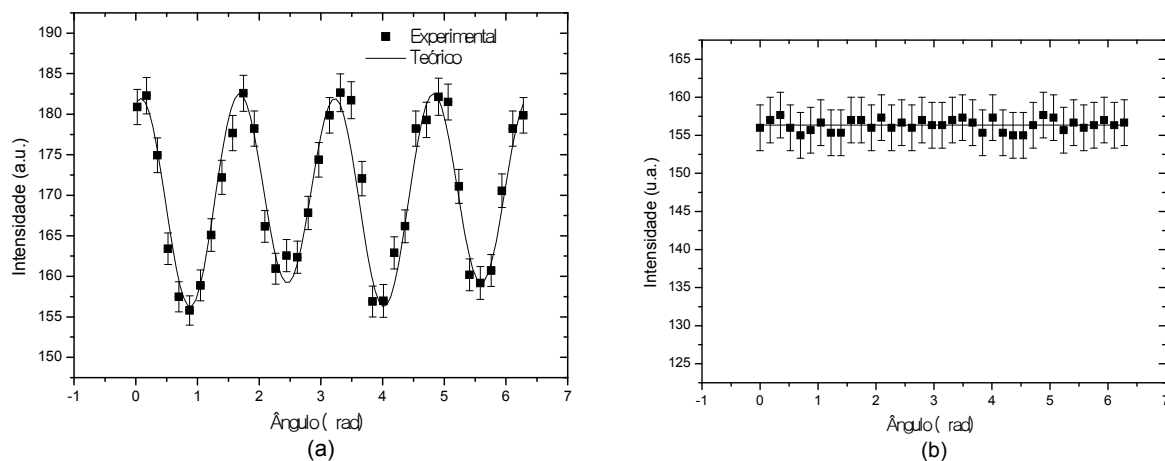


Figura A.4.13 Medidas de elipsometria para o PTHT-LiCl convertido à 100°C, com a concentração de 1mol de PTHT para 1 mol de LiCl, ou seja, com o acréscimo de 18,7% de LiCl em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

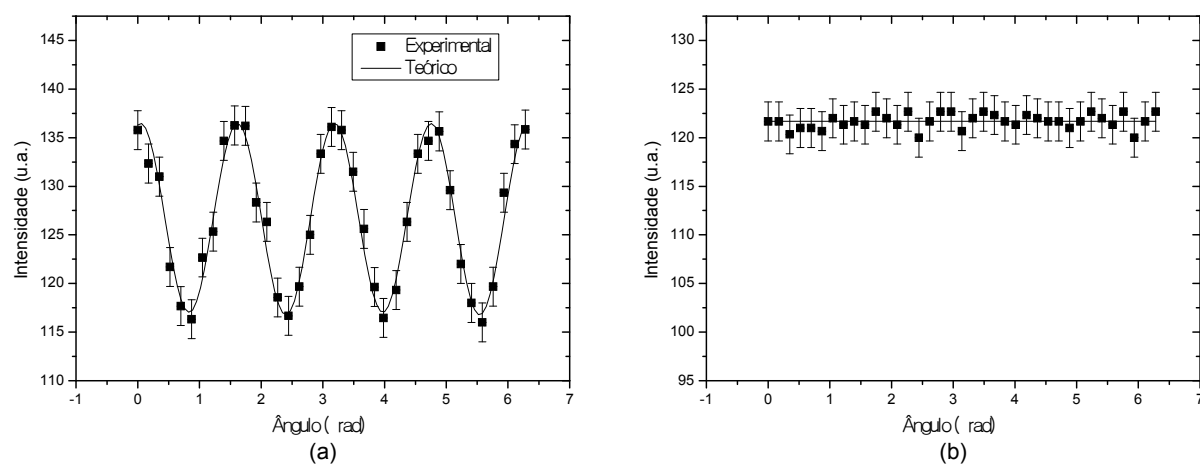


Figura A.4.14 Medidas de elipsometria para o PTHT-LiCl convertido à 100°C, com a concentração de 1mol de PTHT para 2 mols de LiCl, ou seja, com o acréscimo de 37,4% de LiCl em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

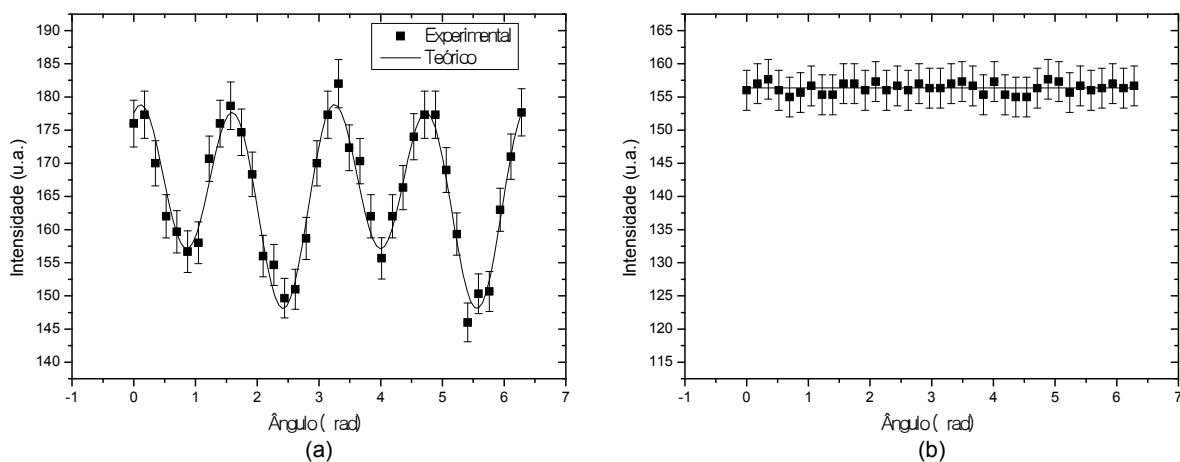


Figura A.4.15 Medidas de elipsometria para o PTHT-LiCl convertido à 100°C, com a concentração de 1mol de PTHT para 3 mols de LiCl, ou seja, com o acréscimo de 56,2% de LiCl em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

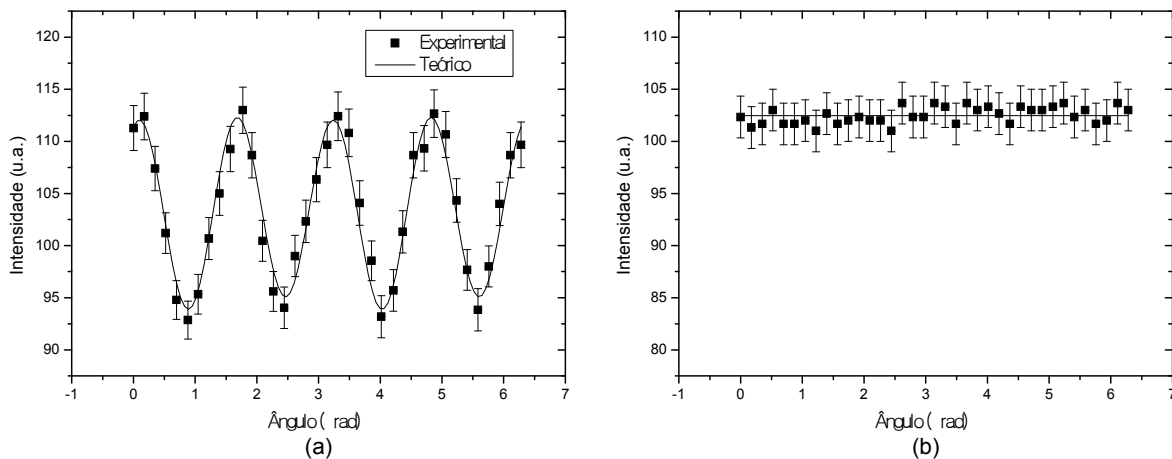


Figura A.4.16 Medidas de elipsometria para o PTHT-LiCl convertido à 100°C, com a concentração de 1mol de PTHT para 4 mols de LiCl, ou seja, com o acréscimo de 74,8% de LiCl em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

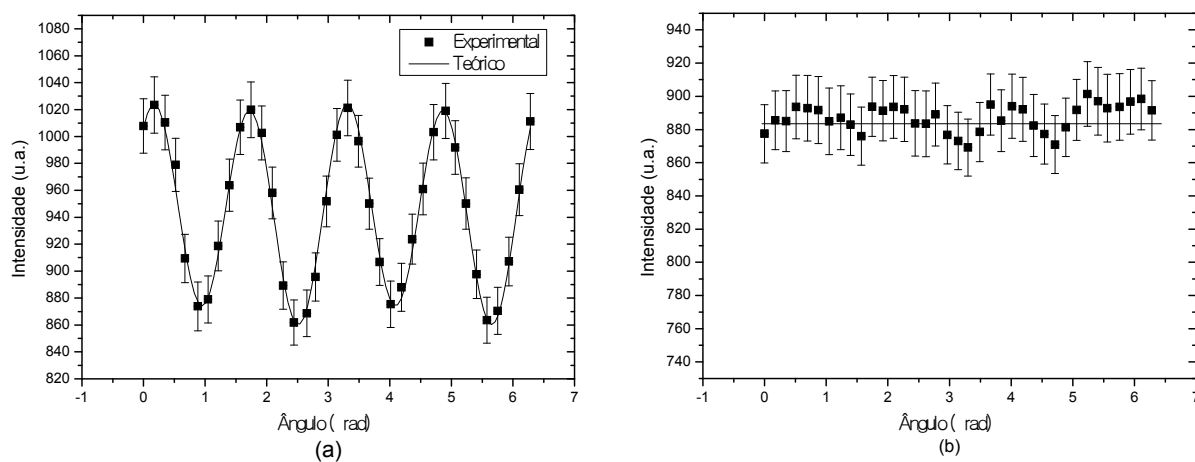


Figura A.4.17 Medidas de elipsometria para o PTHT-LiCl convertido à 100°C, com a concentração de 1mol de PTHT para 6 mols de LiCl, ou seja, com o acréscimo de 112,4% de LiCl em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

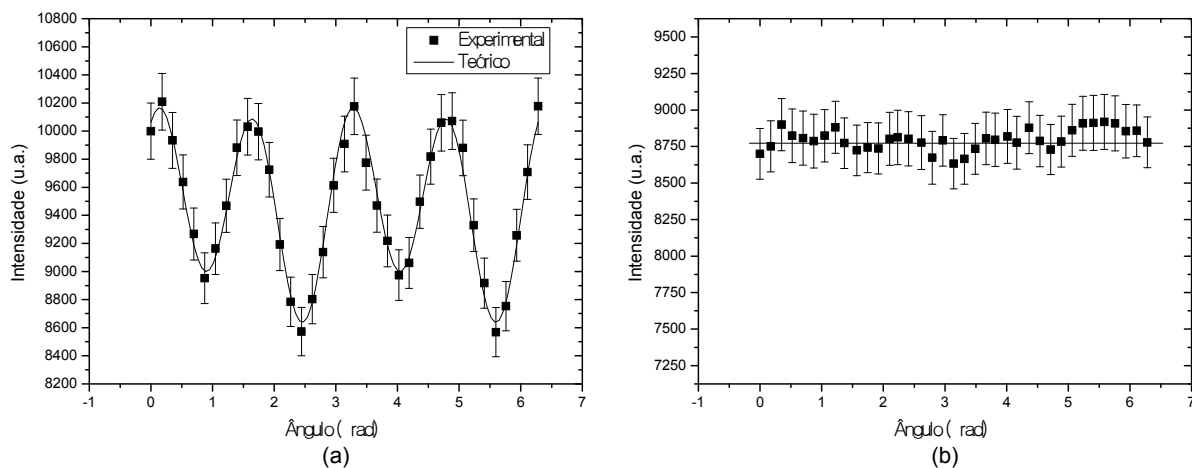


Figura A.4.18 Medidas de elipsometria para o PTHT-LiCl convertido à 100°C, com a concentração de 1mol de PTHT para 7 mols de LiCl, ou seja, com o acréscimo de 131,1% de LiCl em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

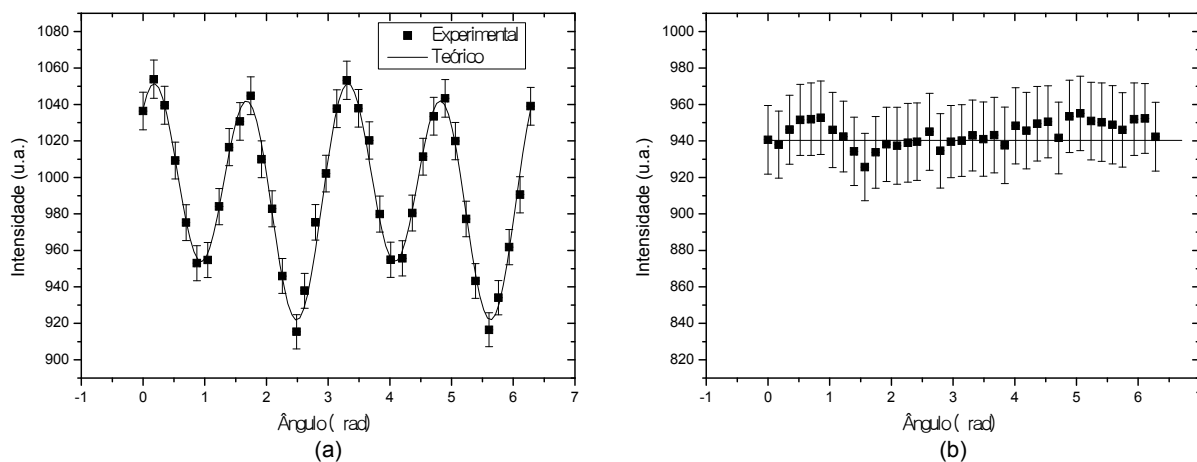


Figura A.4.19 Medidas de elipsometria para o PTHT-LiCl convertido à 100°C, com a concentração de 1mol de PTHT para 8 mols de LiCl, ou seja, com o acréscimo de 149,8% de LiCl em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

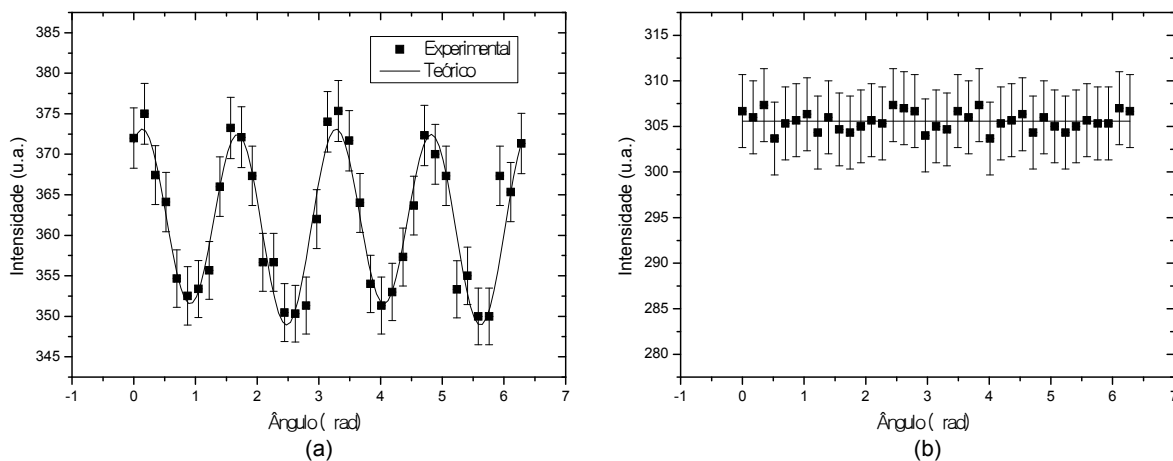


Figura A.4.20 Medidas de elipsometria para o PTHT-LiCl convertido à 100°C, com a concentração de 1mol de PTHT para 10 mols de LiCl, ou seja, com o acréscimo de 187,2% de LiCl em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

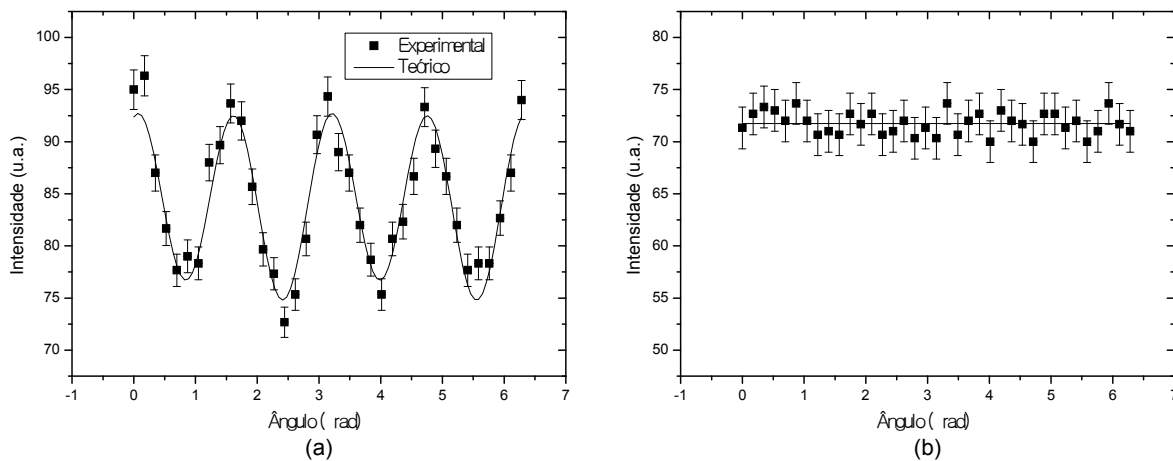


Figura A.4.21 Medidas de elipsometria para o PTHT-LiCl convertido à 200°C, com a concentração de 1mol de PTHT para 0,1 mols de LiCl, ou seja, com o acréscimo de 1,9% de LiCl em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

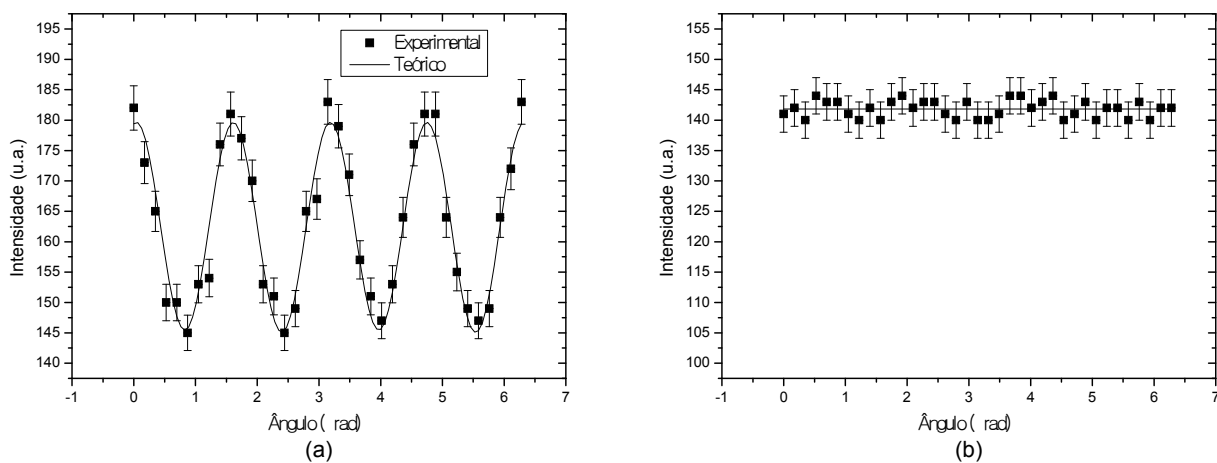


Figura A.4.22 Medidas de elipsometria para o PTHT-LiCl convertido à 200°C, com a concentração de 1mol de PTHT para 0,2 mols de LiCl, ou seja, com o acréscimo de 3,7% de LiCl em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

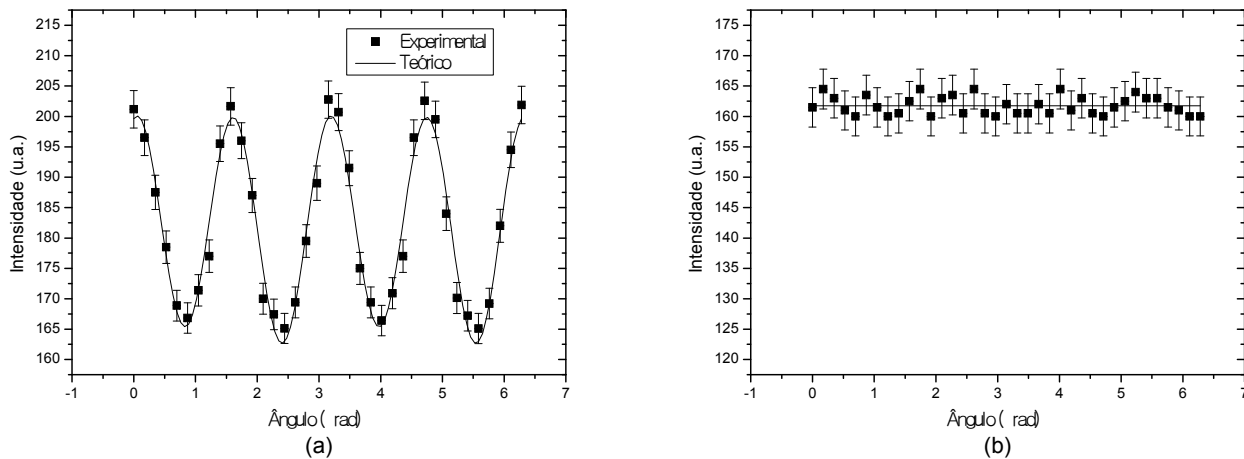


Figura A.4.23 Medidas de elipsometria para o PTHT-LiCl convertido à 200°C, com a concentração de 1mol de PTHT para 1 mols de LiCl, ou seja, com o acréscimo de 18,7% de LiCl em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

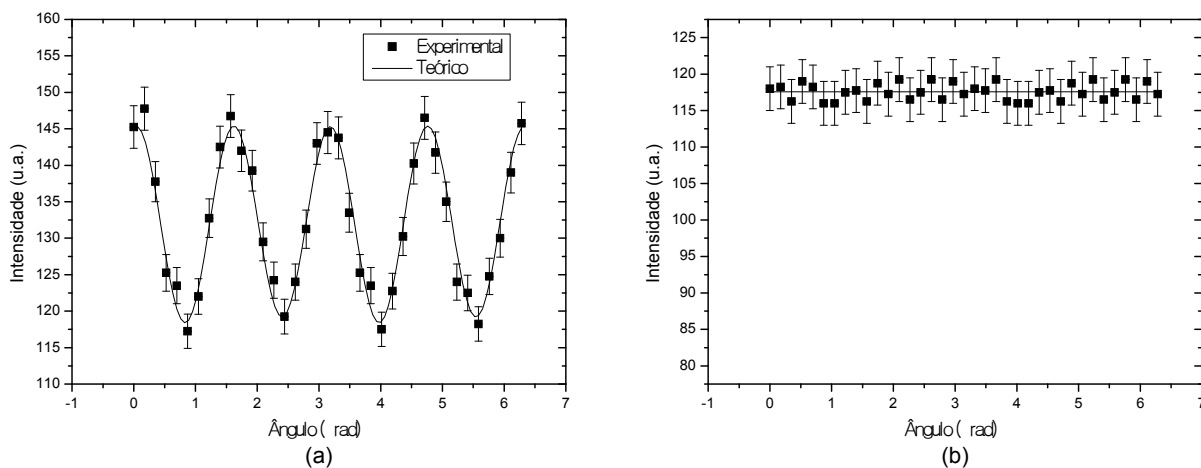


Figura A.4.24 Medidas de elipsometria para o PTHT-LiCl convertido à 200°C, com a concentração de 1mol de PTHT para 2 mols de LiCl, ou seja, com o acréscimo de 37,4% de LiCl em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

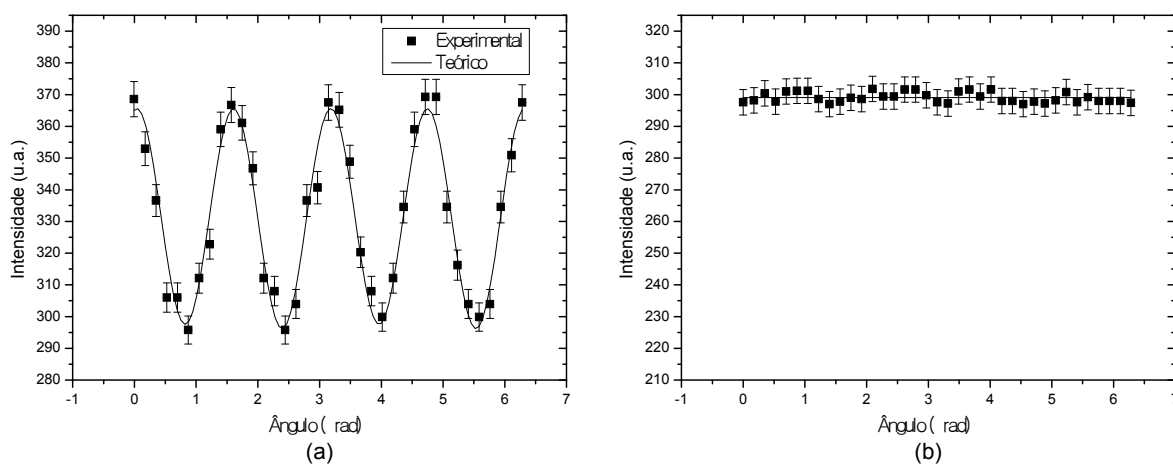


Figura A.4.25 Medidas de elipsometria para o PTHT-LiCl convertido à 200°C, com a concentração de 1mol de PTHT para 3 mols de LiCl, ou seja, com o acréscimo de 56,2% de LiCl em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

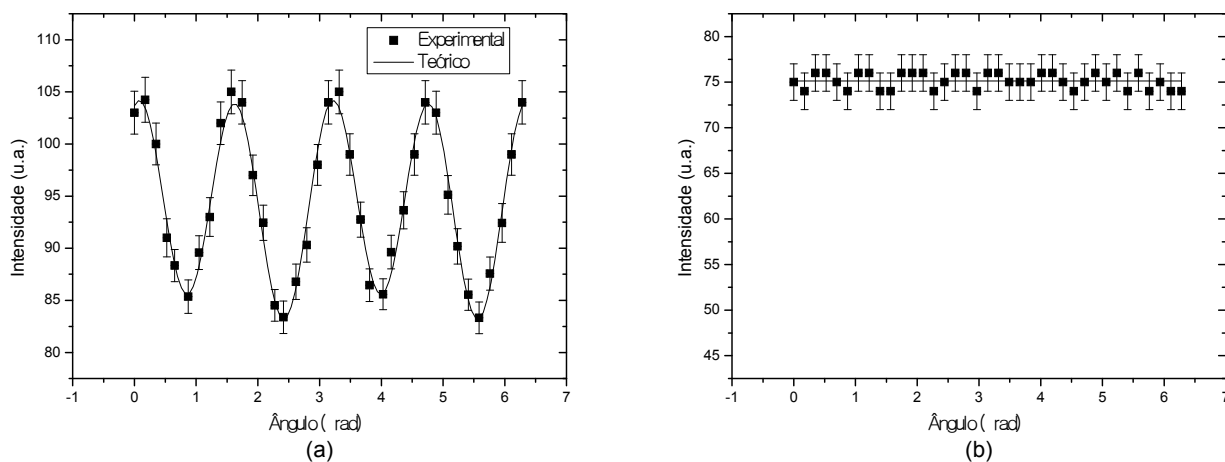


Figura A.4.26 Medidas de elipsometria para o PTHT-LiCl convertido à 200°C, com a concentração de 1mol de PTHT para 4 mols de LiCl, ou seja, com o acréscimo de 74,8% de LiCl em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

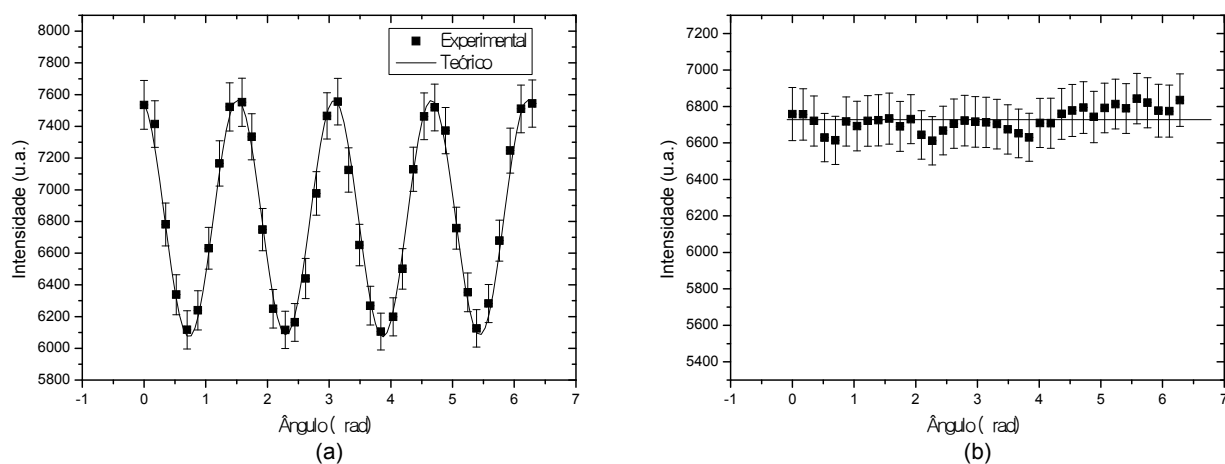


Figura A.4.27 Medidas de elipsometria para o PTHT-LiCl convertido à 200°C, com a concentração de 1mol de PTHT para 6 mols de LiCl, ou seja, com o acréscimo de 112,4% de LiCl em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

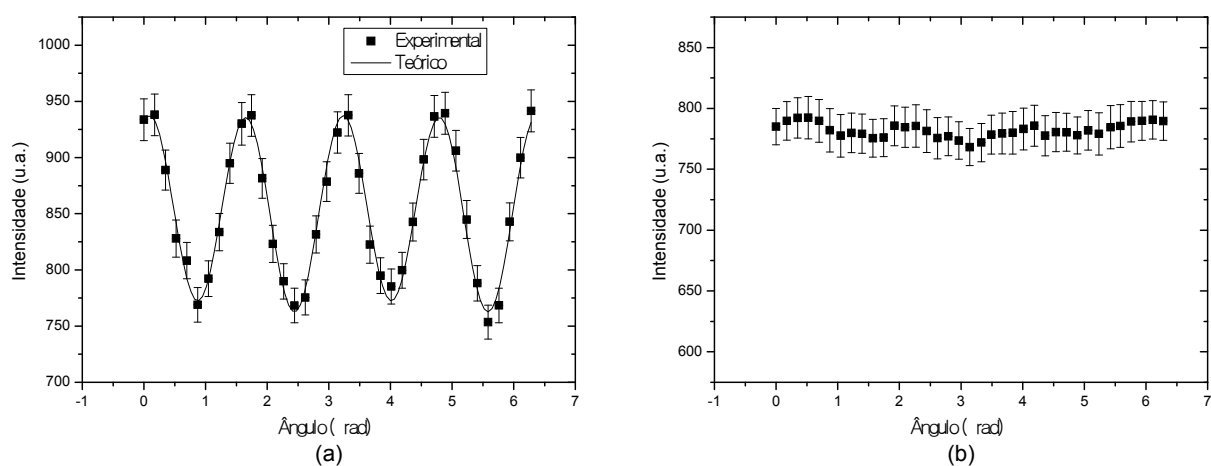


Figura A.4.28 Medidas de elipsometria para o PTHT-LiCl convertido à 200°C, com a concentração de 1mol de PTHT para 7 mols de LiCl, ou seja, com o acréscimo de 149,8% de LiCl em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

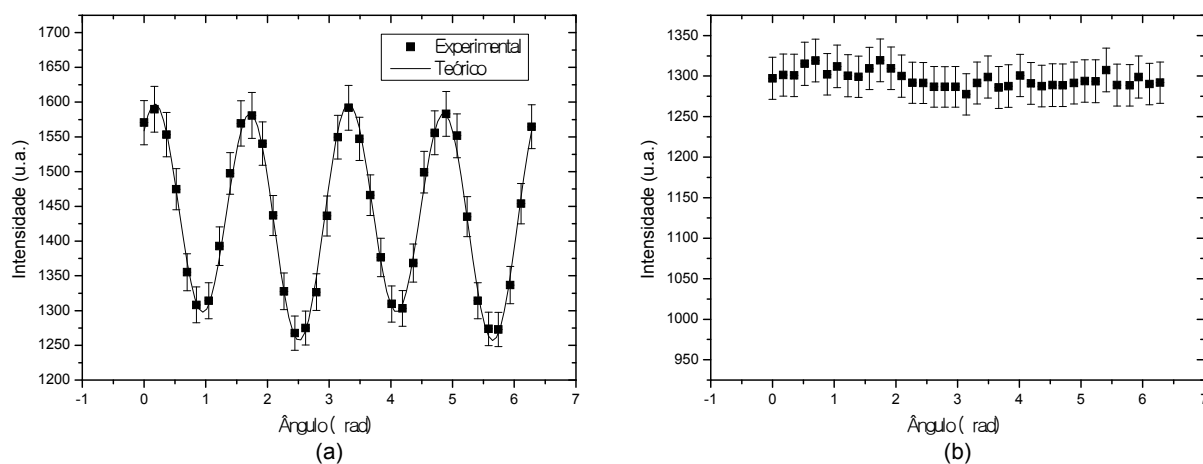


Figura A.4.29 Medidas de elipsometria para o PTHT-LiCl convertido à 200°C, com a concentração de 1mol de PTHT para 8 mols de LiCl, ou seja, com o acréscimo de 149,8% de LiCl em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

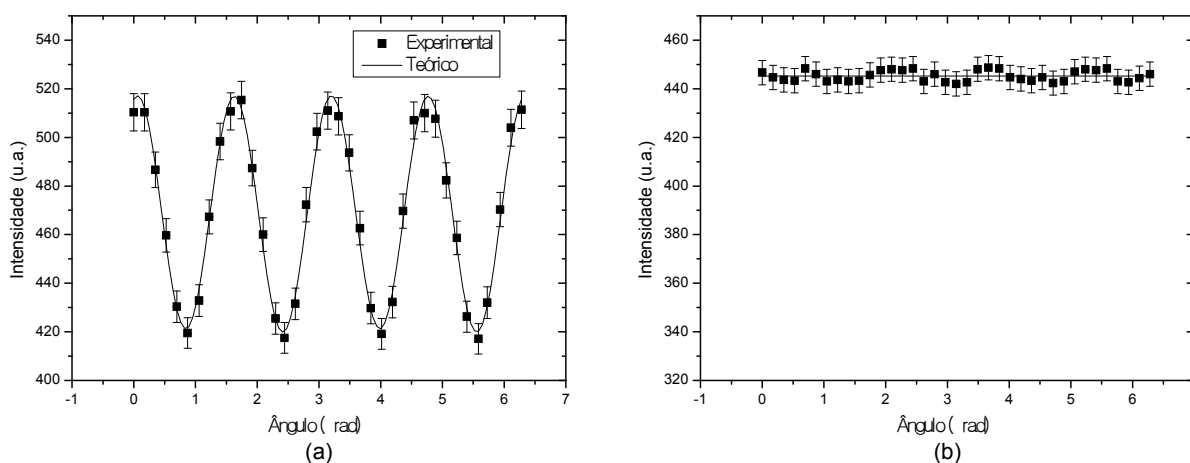


Figura A.4.30 Medidas de elipsometria para o PTHT-LiCl convertido à 200°C, com a concentração de 1mol de PTHT para 10 mols de LiCl, ou seja, com o acréscimo de 187% de LiCl em massa. A amostra foi excitada em 457nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 545nm. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

A.5 Lapps16

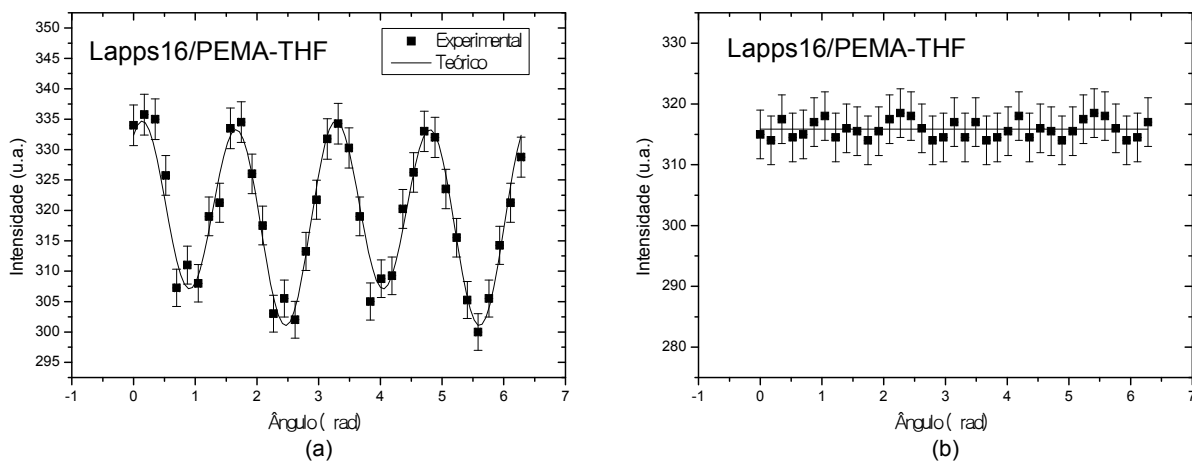


Figura A.5.1 Medidas de elipsometria para a amostra do Lapps16/PEMA-THF. A amostra foi excitada em 450nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 505nm . Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

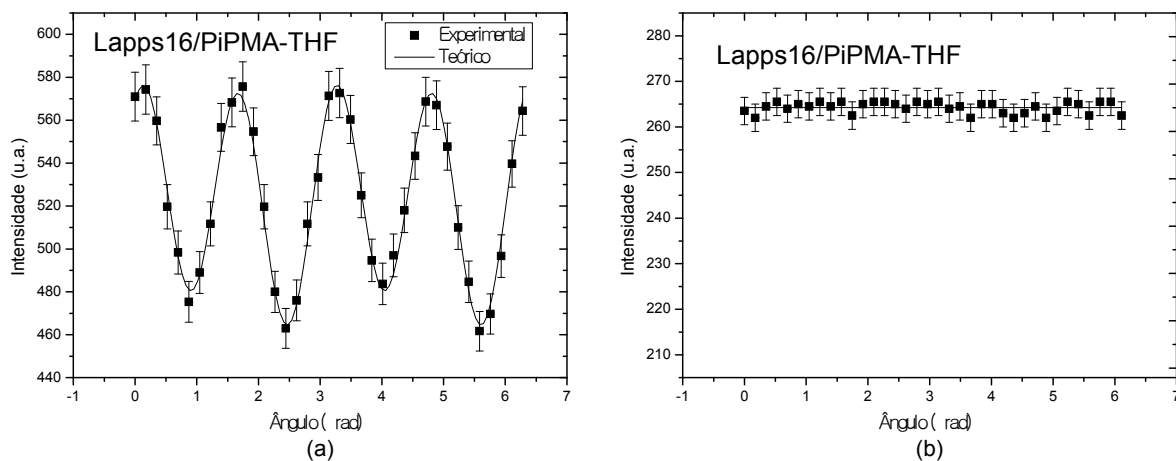


Figura A.5.2 Medidas de elipsometria para a amostra do Lapps16/PIpMA-THF. A amostra foi excitada em 450nm e o sinal de elipsometria foi coletado em 505nm . Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

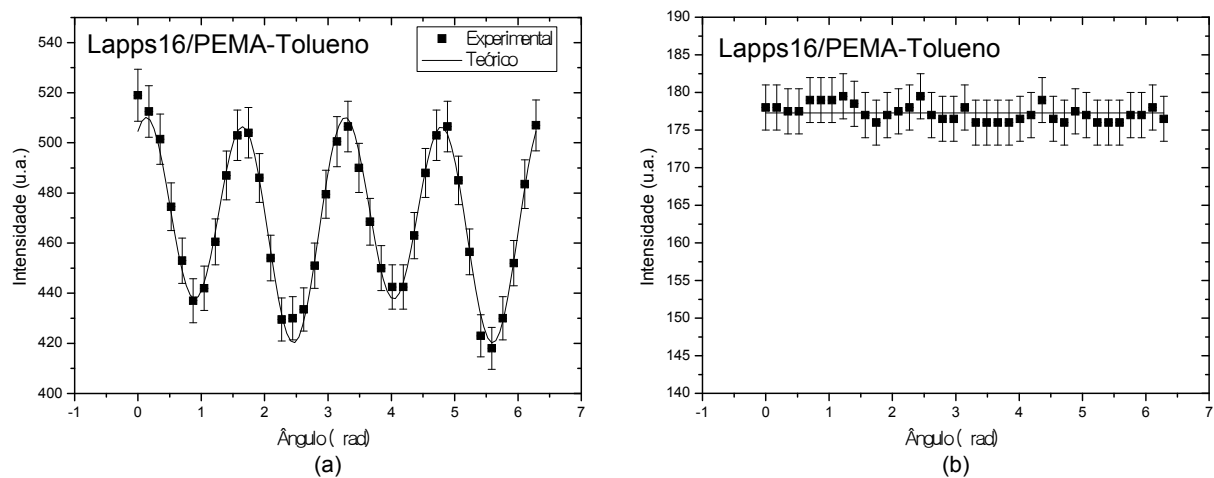


Figura A.5.3 Medidas de elipsometria para a amostra do Lapps16/PEMA-Tolueno. A amostra foi excitada em $450nm$ e o sinal de elipsometria foi coletado em $505nm$. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

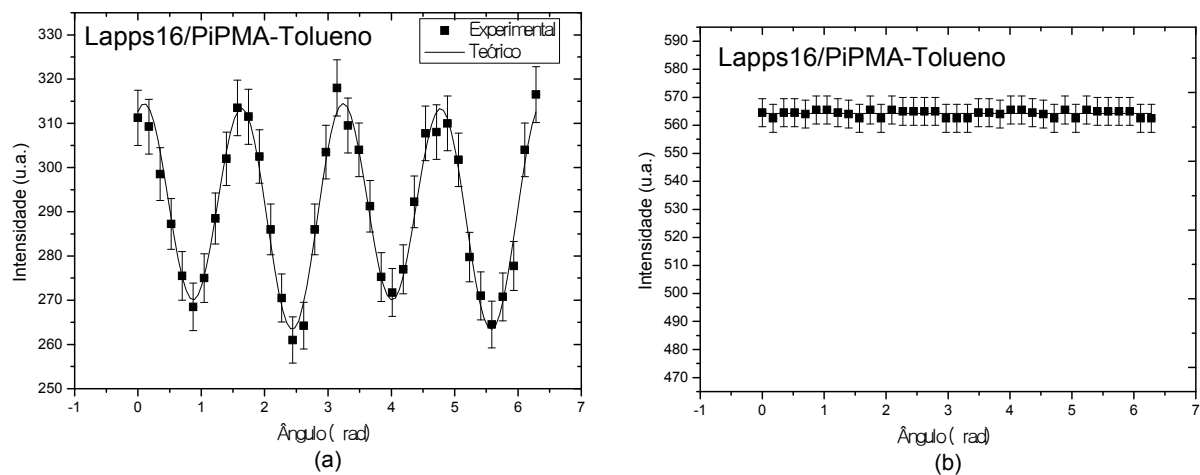


Figura A.5.4 Medidas de elipsometria para a amostra do Lapps16/PiPMA-Tolueno. A amostra foi excitada em $450nm$ e o sinal de elipsometria foi coletado em $505nm$. Sendo que foi utilizada excitação (a) linearmente vertical e (b) circular. Para a excitação linear (a), os quadrados sólidos representam os pontos experimentais e a linha contínua representa o ajuste teórico obtido com a equação (2.4.2).

B. Artigos Publicados Referentes à Tese

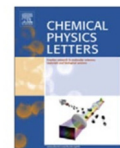
Chemical Physics Letters 469 (2009) 94–98



Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Physics Letters

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cplett



Partially polarized fluorescence emitted by MEHPPV in solution

P. Alliprandini-Filho, R.A. da Silva, N.M. Barbosa Neto*, A. Marletta

Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, CP: 359, CEP: 38400-902, Uberlândia MG, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 21 November 2008

In final form 15 December 2008

Available online 24 December 2008

ABSTRACT

This work reports on the use of the ellipsometry technique to study the polarization state of emitted light by poly[2-methoxy-5-((2'-ethylhexyl)oxy)-1,4-phenylenevinylene] (MEHPPV) in solution. The sample presents a partially linear-polarized fluorescence not affected by molecular-concentration, excitation-laser power, probe-wavelength and cuvette-material. The independence of the polarization degree with these variables and its variation with solvent viscosity suggest that the effect can be understood, assuming the existence of a steady regime where light is absorbed and reemitted faster than the average molecular diffusion time. Moreover, we verified that the polarized emission is also observed by other polymers in solution.

© 2008 Published by Elsevier B.V.

1. Introduction

It is well known that polarization of light is strongly affected by anisotropic media, e.g., materials presenting birefringence and/or dichroism. In fact, the study of these effects has attracted great attention from the scientific community in the last decades, specially due to their great application potential in a large variety of fields such as optical storage [1], polarized light sources [2], displays [3], and many others.

Among the materials, conjugated polymers have received an even greater amount of attention due to the number of possible fascinating applications, which go beyond light polarization handling, e.g., radiation dosimeters [4]; solar cells devices [5] and non-linear absorbers [6]. These materials can also be applied in association with liquid crystals displays to build polarized light sources [2]. However, for this purpose the understanding and control of the polarization state of emitted light, by the conjugated polymers, is imperative.

With this aim, we recently performed studies on the state of polarization in PPV polymeric films, where we investigated the influence of film architecture and molecular structure on the polarization state of emitted light [7,8]. For this purpose, we used the ellipsometry technique, in association with Stokes' parameters analyses, which previously, had been considered ideal for the study of film interfaces [9,10]. The technique is based on exploiting the transformation that occurs in light polarization when a beam of polarized light is reflected from or transmitted through the film interface. Besides, it is possible to characterize any state of light polarization in terms of four measurable quantities, known as Stokes' parameters. The first one describes the total intensity and the remaining three describe the polarization state of the light

[11,12]. So, the use of the ellipsometry in the photoluminescence (PL) in association with a Stokes' parameter analysis allows for the complete description of the polarization state for emitted light by materials.

It is common sense that isotropic and homogeneous media are not able to generate any kind of preferential interaction with polarization of light. Consequently, it is usual to carry out polarized absorption experiments to determine whether or not a particular media has intrinsic anisotropy. In the present Letter we show that fluorescence emitted by polymers in solution has a significant amount of polarized light, which is an unexpected result due to the isotropic character of the solution. Experiments demonstrate that the polarized portion of fluorescence is not caused by some type of polymer alignment and is strongly dependent on variables such as solvent viscosity and excitation light polarization. Besides, the same effect is observed for different polymers under the same conditions, indicating that the effect is not limited to MEHPPV but, instead of, can be observed for other emitting polymers, if the necessary requirements are present. We are able to understand these results by assuming a model that considers the existence of a steady regime where light is absorbed and reemitted by polymers before they lose the emission coherence due to molecular diffusion in solution.

2. Experimental section

During the experiments, polymers were dissolved in tetrahydrofuran (THF), nitrobenzene and chlorophorm and placed in a 1 cm optical path fluorimetric cuvette. Both, glass and quartz cuvettes were used. The polarized absorbance spectra were recorded using a Shimadzu 2501 PC UV-Vis spectrophotometer. Fluorescence spectra were obtained by pumping the sample with an argon ion laser at 488 nm. All spectroscopy measurements were carried out at room temperature (~22 °C).

* Corresponding author. Fax: +55 34 3239 4106.

E-mail address: newton@infis.ufu.br (N.M. Barbosa Neto).

Stokes' parameters that describe the polarization state of the emitted light were obtained through the ellipsometry technique. Although well described in previous manuscripts [7,8] we summarize here some few details about experimental setup used in the ellipsometry measurements. During the experiment, the sample is excited by an air cooled argon ion laser (modulaser LLC), at 456 nm, 488 nm and 514 nm, and the emitted light, after being collected by a lens set, goes through a quarter wave plate (compensator) followed by a linear polarizer (analyzer). The experiment is performed by rotating the wave plate, on its own plane, from 0° to 360° with steps of 10°. This procedure introduces a 90° phase difference between the components of the emitted light. The signal is acquired by a portable spectrometer (USB2000, Ocean Optics), as function of the compensator rotation angle, and recorded by a PC data acquisition system.

3. Results and discussion

Fig. 1a shows a typical absorbance spectrum of a MEHPPV solution that starts at the UV region and presents an edge at around 570 nm, showing its maximum at 496 nm. The spectrum is associated to $\pi \rightarrow \pi^*$ transition of non localized states [13], and the broadening is caused by the distribution of polymeric chains with different conjugation lengths [13,14]. The structure of the MEHPPV monomer is depicted in the insert of Fig. 1a.

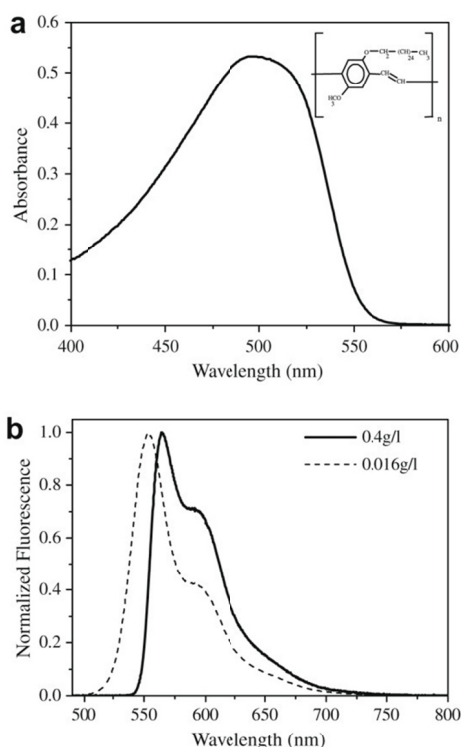


Fig. 1. (a) Absorbance spectra of MEHPPV solution with concentration at 0.016 g/l. (b) Normalized fluorescence spectrum for MEHPPV in THF solution. The spectrum was obtained by pumping the sample at 488 nm.

Fig. 1b shows the fluorescence spectra obtained from two different solution concentrations. The spectrum for solution with 0.016 g/l (dashed line) presents a peak, at 553 nm, associated to the zero phonon transition due to single chain excitons [15] and a shoulder located at 594 nm which is caused by vibrational modes and/or interchain interactions [16,17]. The 25 times increase in the concentration causes a red shift of 10 nm in the 553 nm peak, which could be associated to aggregate formation [18], and an enhancement of the peak/shoulder intensity relation, indicating that the increase of the concentration solution favors the relaxation via vibrational modes. Furthermore, the shoulder position does not suffer any alteration with concentration. The spectrum obtained for the solution with a concentration diluted 100 times more in relation to 0.016 g/l solution did not show more modifications in the fluorescence line shape.

In order to verify the polarization state of the emitted light by MEHPPV solution, we performed ellipsometry experiments in the scope of Stokes' theory. Differently from polarized emission measurements (PE), in the ellipsometry experiment a fixed polarizer is used in front of spectrophotometer, so no care with magic angles is necessary. Besides, the characterization of the parameters associated with the state of polarization of light obtained with ellipsometry is more complete than that obtained by PE.

The main idea behind the technique is that the polarization state of the emitted light, arriving at the experimental apparatus, is characterized by the Stokes' parameters that can be assembled, in the matrix representation, by [11,19]:

$$S = \begin{pmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix}, \quad (1)$$

where S_0 is related to the total intensity of the optical field, S_1 describes the amount of linear polarization at horizontal or vertical direction, S_2 provides the quantity of linear polarization rotated by 45° or -45° in relation to laboratory framework, and, finally, S_3 quantifies the amount of right or left circularly polarized light. In fact, as the light intensity is acquired in arbitrary units, S_1 , S_2 and S_3 parameters should be normalized by S_0 in order to be compared.

The Mueller matrix for our rotating quarter-wave plate and the horizontally oriented polarizer are expressed, respectively, by [11,19,20]:

$$M_{wp} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos^2(2\theta) & \sin(2\theta)\cos(2\theta) & -\sin(2\theta) \\ 0 & \sin(2\theta)\cos(2\theta) & \sin^2(2\theta) & \cos(2\theta) \\ 0 & \sin(2\theta) & -\cos(2\theta) & 0 \end{pmatrix}, \quad (2)$$

$$M_p = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (3)$$

Combining the matrix (2) and (3) and multiplying the result by matrix (1), we obtain, after performing some few calculations that the intensity of the emitted light acquired by the spectrometer is given by:

$$I(\theta) = \frac{1}{2} \left[\left(S_0 + \frac{S_1}{2} \right) + \frac{S_1}{2} \cos(4\theta) + \frac{S_2}{2} \sin(4\theta) - S_3 \sin(2\theta) \right], \quad (4)$$

which can be rewritten as:

$$I(\theta) = \frac{1}{2} [A - B \cdot \sin(2\theta) + C \cdot \cos(4\theta) + D \cdot \sin(4\theta)] \quad (5)$$

being $A = S_0 + \frac{S_1}{2}$, $B = S_3$, $C = \frac{S_1}{2}$ and $D = \frac{S_2}{2}$.

Eq. (5) describes a truncated Fourier series with a constant term (A), a double frequency term (B), and two quadruple frequency terms (C and D). Since the expression is a Fourier series, it admits just one solution for each particular experimental data. This fact guarantees the uniqueness of the parameters A , B , C and D for each experimental curve, which is an enormous advantage to obtain the terms easily and surely. In addition, we can also obtain from the Stokes' parameters the polarization degree that gives us the amount of polarized light emitted by the sample by the relation:

$$P = \frac{\sqrt{S_1^2 + S_2^2 + S_3^2}}{S_0} \quad (6)$$

Fig. 2 shows a typical result obtained for the MEHPPV solution (0.016 g/l), where the experimental points were adjusted by Eq. (5).

We primarily verified that the characteristics of a polarized emission is independent of both pump and probe wavelength, always presenting the samples a polarization degree equal to 0.25 ± 0.02 . By comparing the normalized S_1 parameter with the polarization degree (P), we can conclude that the emitted light has a significant amount of linear vertically polarized light in the same direction of the polarization of the excitation laser beam (see Table 1). Such fact was a surprise since, to our knowledge, isotropic media like solutions are unable to emit any kind of polarized light.

In order to verify the origin of the polarized light detected, we performed ellipsometry measurements with solution placed in cuvettes made with different materials (quartz and glass). This experiment aimed verifying whether the light is polarized by the MEHPPV molecules self-alignment, which could be caused by some type of interaction with the cuvette walls. However, no difference was observed in the Stokes' parameters, or even in the polarization degree. This absence of self-alignment is supported by polarized absorption measurements (not shown here) that show no difference in the MEHPPV absorbance spectrum as function of the polarization direction of the excitation light. In fact, this behavior is expected from isotropic media.

Other possible origin of the emitted polarized light could be the light-induced alignment of MEHPPV molecules. In this process, the excitation laser aligns the molecules, and after they emit in phase at vertical direction. Of course, as we are working with a continuous wave (CW) regime, what we should measure is the average between the alignment and misalignment processes, creating a

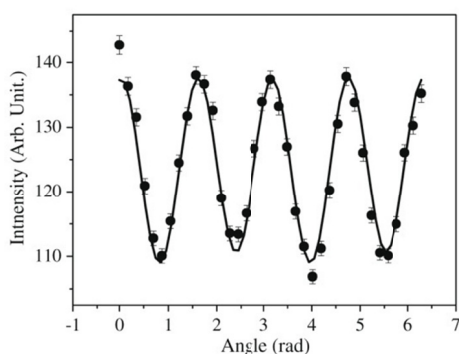


Fig. 2. Ellipsometry measurements obtained for the MEHPPV/THF solution with concentration at 0.015 g/l. The sample was excited at 488 nm and the emission was probed at 543 nm. Solid circles represent experimental data and the solid curve represents the theoretical fitting obtained with Eq. (5).

Table 1
Stokes' parameters, polarization degree and ellipse of polarization parameters for MEHPPV in THF solution.

Polymer	P	S_1/S_0	S_2/S_0	S_3/S_0	χ (°)	φ (°)	$\pm b/a$
MEHPPV	0.25	-0.25	0.04	0.01	0.21	4.98	0.003

steady state regime. This hypothesis can be easily tested by measuring the polarization degree as a function of pumping power [21]. Fig. 3 shows the polarization degree as function of the excitation beam power, showing that all variations from 25% are enclosed in an intrinsic error of the experiment ($\pm 2\%$). The solid black line indicates the average value for the P factor.

Besides, no difference is also verified as function of solution concentration, even for variations around 10^3 (see Fig. 4), and excitation (456 nm, 488 nm and 514 nm) and probed (543 nm and 633 nm) wavelengths. These findings indicate that the polarization of the emitted light is not caused by some kind of molecular aggregation or polymer-polymer interaction [8].

Therefore, we verified that the effect is not caused by the variables exposed previously, and that no type of alignment is responsible for the emitted partially polarized light. In order to explain these findings, in the light of previous frustrated experiments, we assume that the effect is caused by the composition of two processes. First, although isotropic, the light is absorbed just by molecules with dipole transition moment, or at least some component of it, in the direction of the polarization of the excitation laser beam. After some time, these molecules tend to misalign, losing any kind of coherence between them. However, if the emission time is faster than the molecular diffusion time and we excite the system with a CW laser, we are able to create a steady state regime that show us, in average, an emitted light partially polarized at the laser beam direction. To test this hypothesis, we performed ellipsometry measurements on MEHPPV dissolved in nitrobenzene. The new solvent was chosen because it presents a viscosity around four times higher than THF. So, according to our assumptions, this should increase the polarization degree observed for the emitted light, once the viscosity is harmful to molecular diffusion. In fact, results show that, in nitrobenzene, the polymer presents a polarization degree equal to 0.42. This value is almost 70% higher than the P factor measured at THF.

Moreover, we performed ellipsometry experiments with polymer dissolved in a solvent formed by different amount of nitroben-

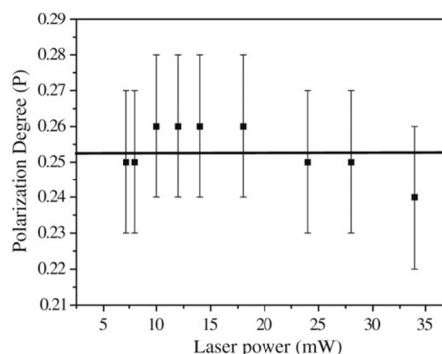


Fig. 3. Polarization degree as function of excitation laser power. For this experiment the solution concentration used was 0.016 g/l. The excitation wavelength was 488 nm and the ellipsometry signal was probed at 633 nm.

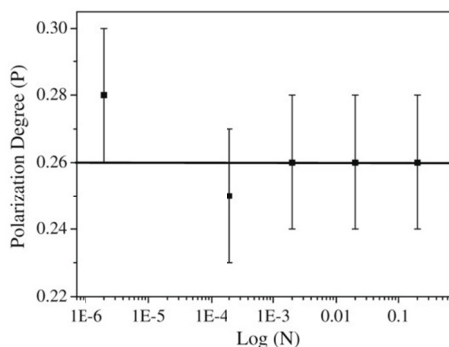


Fig. 4. Polarization degree as function of solution concentration. The samples were excited at 488 nm and the ellipsometry signal was probed at 633 nm.

zene and THF. The objective was to create a solvent with intermediary viscosity. This result is shown in Fig. 5 where we observed that the value for P does not increase linearly with the nitrobenzene proportion in THF.

A possible explanation comes from the fact that the dielectric constant in nitrobenzene is higher than THF which causes a non homogeny mixture. So, with the mixture we create unmixed islands, coexisting in the solution, with polymer dissolved at THF and at nitrobenzene. Thus, the P value measured is an average of the two sub-systems, and if the molecules tend to dissolve preferentially in nitrobenzene, the contributions coming from this sub-system is substantially higher than the contributions coming from THF. In fact, this finding is corroborated by the P.L. spectra obtained with different amounts of nitrobenzene dissolved in solvent (not shown here). The line shape of the emission changes due to the addition of nitrobenzene and no other modification in the line shape occurs when the amount of nitro benzene is around 15% in volume, which is approximately the saturation value for the P factor (see Fig. 5). This indicates that the polymer, in fact, tends preferentially to be dissolved in nitrobenzene and the contribution for P factor coming from these sites prevails.

According to our model, if no polarized light is used as excitation source, the molecules would absorb in all polarization directions and the fluorescence would be emitted with random

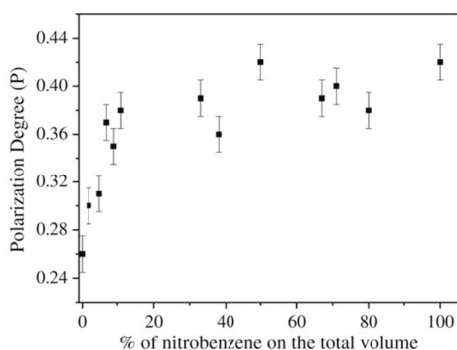


Fig. 5. Polarization degree as function of percentage of nitrobenzene diluted at THF. The samples were excited at 488 nm and the ellipsometry signal was probed at 633 nm.

polarization. As a consequence, the polarized portion of the fluorescence should be null. In fact, this is observed when we excite the sample with an ordinary non polarized lamp rather than a polarized laser beam.

Moreover, since we assume that just two variables are important in our model: the emission and diffusion times, we expect that the polarized emission could be observed for other chromophores in solution. To test this we performed experiments on a different type of chromophore dissolved in chlorophorm. The viscosity of chlorophorm is similar to that of THF and the new chromophore used was the polymer known as polyfluorene. The new polymer presents Stokes' parameters very similar to MEHPPV in THF, and a polarization degree around 0.26. So we were able to verify that the partially polarized emitted light occurs in other chromophores, presenting a polarization degree very similar to MEHPPV, when dissolved in other solvent with viscosity similar to that found in THF.

Speculating about our assumptions, if we increase the viscosity to infinity, an almost totally polarized emitted light should be observed. In fact, at least in principle, we can test this affirmation by performing experiments on casting films of fluorescent polymers. Casting films are homogenous and isotropic solid state films that can be considered as some kind of very viscous solution. However, measurements show that the emitted fluorescence by casting PPV present little linear polarized light [7,8]. The explanation for this apparent contradiction is based on the fact that, differently from casting films, polymers in solution do not interact with each other directly, but, instead, their interaction is mediated by solvent molecules, even in solutions with high concentrations. As consequence, the energy transference process able to destroy the coherence among emitters in the solution is not so efficient as in polymers casting films where the polymer–polymer interaction is direct. Thus, besides molecular diffusion, the energy transference between polymeric chains also contributes to the loss of coherence among the emitters.

In addition, by analyzing the normalized S_2 (see Table 1), we can see that the emitted light has a small inclination in the component whose origin can be attributed to the fact that the pumping laser was not perfectly aligned with the laboratory framework. The normalized S_3 factor indicates that the polarized light has a small component of right hand circular polarized light. The characteristics of the polarization ellipse can also be furnished by the Stokes' parameters, through the relations [7,9]:

$$\tan(2\varphi) = \frac{S_2}{S_1}, \quad (7)$$

$$\tan(2\chi) = \frac{S_3}{S_0}, \quad (8)$$

where φ is orientation angle of the polarization ellipse with respect to the laboratory framework and χ is the ellipticity, which is originally defined as $\tan(\chi) = \pm \frac{b}{a}$, where a and b are the polarization ellipse axes. These parameters are also presented in Table 1.

From the data in Table 1 we can conclude that the ellipse has a very small ellipticity, which is in accordance with the linear character previously reported.

4. Conclusions

In this study we present results that show partially polarized fluorescence emitted by polymers in solution. Results are surprising once solution is an isotropic and homogenous media, being this fact easily proved by polarized absorption experiments in solution. The experiments reveal that the effect is not caused by some kind of induced alignment of polymer molecules, as previously reported for polymeric films [1,21]. In fact, experiments varying solvent vis-

cosity show that the effect is caused by a process that involves, in a steady regime, the polarized light absorption by molecules and reemission of the light in a time faster than the average molecular diffusion time. This process is necessary to guarantee the coherence among the emitters which cause the polarized emission. Besides molecular diffusion, we also observed, from experiments performed with polymer casting films, that energy transference is a way to lose coherence among emitters which is deleterious for polarized emission.

Acknowledgments

The authors would like to thank the following Brazilian Agencies: FAPEMIG, CNPq and CAPES for their financial support.

References

- [1] A. Dhanabalan et al., *Macromolecules* 32 (1999) 5227.
- [2] M.T. Bernius, M. Inbasekaran, J. O'Brien, W.S. Wu, *Adv. Mater.* 12 (2000) 1737.
- [3] H.S. Cole, R.A. Kashnow, *Appl. Phys. Lett.* 30 (1977) 619.
- [4] E.A.B. Silva, J.F. Borin, P. Nicolucci, C.F.O. Graeff, T.G. Netto, R.F. Bianchi, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 131902.
- [5] D. Gupta, D. Kabra, N. Kolishetti, S. Ramakrishnan, K.S. Narayan, *Adv. Func. Mater.* 17 (2006) 226.
- [6] D.S. Correa, L. De Boni, D.T. Balogh, C.R. Mendonça, *Adv. Mater.* 19 (2007) 2653.
- [7] P. Alliprandini-Filho, R.A. Silva, G.B. da Silva, N.M. Barbosa Neto, L.A. Cury, R.L. Moreira, A. Marletta, *Macromol. Symp.* 245–246 (2006) 406.
- [8] P. Alliprandini-Filho, G.B. da Silva, N.M. Barbosa Neto, R.A. Silva, A. Marletta, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, in press.
- [9] R.M.A. Azzam, N.M. Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light*, North Holland Publishing, Amsterdam, 1977.
- [10] D. Gonçalves, E.A. Irene, *Quim. Nova* 25 (2002) 794.
- [11] Edward Collett, *Polarized Light: Fundamentals and Applications*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1992.
- [12] J.D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, third edn., John Wiley and Sons, Inc., New York, 1998.
- [13] A. Marletta, V.C. Gonçalves, D.T. Balogh, *J. Luminesci.* 116 (2006) 87.
- [14] G. Padmanaban, S. Ramakrishnan, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 2244.
- [15] M. Yan, L.J. Rothberg, F. Papadimitrakopoulos, M.E. Galvin, T.M. Miller, *Phys. Rev. Lett.* 73 (1994) 744.
- [16] Y. Shi, J. Liu, Y. Yang, *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 4254.
- [17] R. Chang et al., *Chem. Phys. Lett.* 317 (2000) 142.
- [18] A. Eisfeld, J.S. Briggs, *Chem. Phys.* 324 (2006) 376.
- [19] M. Born, E. Wolf, *Principles of Optics*, seventh edn., Cambridge University Press.
- [20] P.S. Hauge, *J. Opt. Soc. Am.* 68 (1978) 1519.
- [21] C.R. Mendonça, D.S. dos Santos, L. De Boni, D.T. Balogh, O.N. Oliveira Jr., S.C. Zilio, *Adv. Mater.* 12 (2000) 1126.

