

# **EFEITOS DE INTERFACE SOBRE AS PROPRIEDADES ÓPTICAS DE POLÍMEROS CONJUGADOS**

**Célio Aécio Medeiros Borges**

Tese apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos à obtenção do título de Doutor em Física Aplicada.

**Orientador: Prof. Dr. Francisco E. G. Guimarães**

**São Carlos  
28 de Junho de 2005**

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**EFEITOS DE INTERFACE SOBRE AS PROPRIEDADES ÓPTICAS DE  
POLÍMEROS CONJUGADOS**

**Célio Aécio Medeiros Borges**

Tese apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos à obtenção do título de Doutor em Física Aplicada.

**Orientador: Prof. Dr. Francisco E. G. Guimarães**

**São Carlos  
28 de junho de 2005**

**COMISSÃO JULGADORA**

Membros da Comissão Julgadora da Tese de Doutorado de Célio Aécio Medeiros Borges, apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, da Universidade de São Paulo, em 18 de julho de 2005.

Prof. Dr. Francisco Eduardo Gontijo Guimarães - Orientador .....IFSC/USP.  
Prof. Dr. Luiz Alberto Cury .....UFMG.  
Prof. Dr. Edilson Sérgio Silveira .....UFPR.  
Prof. Dr. Antônio Ricardo Zanatta.....IFSC.  
Prof. Dr. Marcelo Henrique Gehlen .....IQSC.

## DEDICATÓRIA

À minha família, Dona Maria e “Seu” Borges e  
Dra. Maria Regina.

À minha Esposa Elys Raquel.

## AGRADECIMENTOS

O autor expressa sua gratidão às pessoas e às instituições pelo apoio e cooperação recebidos e que contribuíram direta ou indiretamente durante a execução de seu trabalho. Cita:

- O Prof. Dr. Francisco Eduardo Gontijo Guimarães pela magnífica orientação;
- O Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria pelas discussões, esclarecimentos e questões pertinentes e ao amigo Professor Helder Nunes da Cunha;

- **Ao Pessoal Técnico do IFSC:**

Ademir Soares – Técnico do Grupo de Polímero;

Carlos A. A. Camargo (Carlinhos) e Técnicos da Oficina Mecânica;

Carlos A. de Souza (Carlão) – Técnico do Grupo de Semicondutores - MBE;

Débora T. Balogh, Dra. Técnica do Grupo de Polímero;

Edivaldo Cardoso – Técnico da oficina de Vidros;

Haroldo Arakaki - Técnico Grupo de Semicondutores MBE;

Isabel R. Constantino - Secretária do Grupo de Semicondutores MBE;

José R. Bertho - Técnico do Grupo de Polímero;

Marcelo de A. P. da Silva, Dr.-Técnico lab. de AFM (Microscopia de força atômica);

Mauro R. Fernandes, Dr. – Técnico do lab. do IQSC;

Níbio J. Mangerona – Técnico do Grupo de Polímero;

Rosângela M. M. de Oliveira – Secretária do Grupo de Polímero;

- **Aos Professores do IFSC:**

Antônio R. Zanatta;

Cleber R. Mendonça;

Francisco E. G. Guimarães (Chico);

Oswaldo Novais de O. Jr (Chu);

Paulo B. Miranda;

**• Aos Amigos:**

Alexandre Marletta;

Alessandra Riposati Arantes;

Andréa G. Camargo;

Ângelo C. Perinotto;

Antônio Carvalho (Tony);

Clarissa A. Olivatti;

Edivaldo L. Queiroz;

Fabiano Emmanuel Montoro (Sulfite);

Fábio A. Bonk;

Fábio J. da Silva Lopes;

Fernando A. Castro;

Filippe José Pavinatto;

Francisco C. B. Maia (Shikão);

Higor R. Favarim;

Lucas F. Santos;

Luiz Libardi (Tioli);

Maurício Foschini;

Rodrigo F. Biachi;

Silmar A. Travain;

Silvia Cristina Dias Pinto;

Thiago Cazati;

Valtencir Zucolotto. (Xuxa)

Vicente Galber F. Viana;

**• Instituição:**

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, **FAPESP**, pela concessão da bolsa de doutorado e pelo apoio financeiro para a realização deste trabalho.

A todos, meus agradecimentos.

## EPÍGRAFE

A poesia, a poesia está guardada nas palavras  
É tudo que eu sei  
Meu fardo é não entender quase tudo  
Sobre o nada eu tenho profundidades  
Eu não cultivo conexões com o real  
Para mim poderoso não é aquele que descobre o ouro  
Poderoso pra mim é aquele que descobre as insignificâncias do  
mundo e as nossas  
Por essa pequena sentença me elogiaram de imbecil  
Fiquei emocionado e chorei  
Sou fraco para elogios.

(Manoel de Barros, poeta, nasceu em 1916 em Cuiabá MT).

## SUMÁRIO

| Capítulo                                                                                    | nº da página |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| <b>SUMÁRIO.....</b>                                                                         | <b>VIII</b>  |
| <b>LISTA DE FIGURAS.....</b>                                                                | <b>XI</b>    |
| <b>LISTA DE TABELAS.....</b>                                                                | <b>XX</b>    |
| <b>LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....</b>                                                | <b>XXI</b>   |
| <b>RESUMO.....</b>                                                                          | <b>XXII</b>  |
| <b>ABSTRACT.....</b>                                                                        | <b>XXIV</b>  |
| <b>1 INTRODUÇÃO.....</b>                                                                    | <b>1</b>     |
| <b>2 PROCESSOS ÓPTICOS EM POLÍMEROS CONJUGADOS:<br/>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>          | <b>11</b>    |
| 2.1 POLÍMEROS CONJUGADOS: CONSIDERAÇÕES GERAIS.....                                         | 11           |
| 2.1.1) <i>Estrutura eletrônica.....</i>                                                     | <i>12</i>    |
| 2.1.2) <i>Estrutura energética.....</i>                                                     | <i>14</i>    |
| 2.1.3) <i>Estrutura vibracional.....</i>                                                    | <i>16</i>    |
| 2.1.4) <i>Modelo energético de uma molécula conjugada real.....</i>                         | <i>17</i>    |
| 2.1.5) <i>Processos ópticos em polímeros conjugados.....</i>                                | <i>20</i>    |
| 2.2 PROPRIEDADES ÓPTICAS DE FILMES FINOS DIELÉTRICOS.....                                   | 24           |
| 2.3 CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE INTERFEROMETRIA.....                                         | 27           |
| 2.4 EMISSÃO PRÓXIMA A UMA SUPERFÍCIE REFLETORA.....                                         | 31           |
| 2.5 INTERFACES E CAVIDADES ÓPTICAS.....                                                     | 32           |
| 2.5.1) <i>Efeito de cavidade.....</i>                                                       | <i>33</i>    |
| 2.6 INTERFACES E TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA.....                                              | 36           |
| 2.6.1) <i>Transferência de energia próximo da interface metálica.....</i>                   | <i>38</i>    |
| 2.7 EFEITO DO CAMPO LOCAL NA EMISSÃO INDUZIDO POR PARTÍCULAS METÁLICAS NA<br>INTERFACE..... | 42           |
| <b>3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....</b>                                                   | <b>44</b>    |



|          |                                                                   |           |
|----------|-------------------------------------------------------------------|-----------|
| 3.1      | MATERIAIS UTILIZADOS.....                                         | 44        |
| 3.1.1)   | <i>Síntese do polímero precursor PTHT</i> .....                   | 44        |
| 3.1.2)   | <i>Rota não convencional para formação de filmes de PPV</i> ..... | 47        |
| 3.1.3)   | <i>PDAC/PSS</i> .....                                             | 48        |
| 3.1.4)   | <i>PAH e PVS</i> .....                                            | 49        |
| 3.2      | MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DOS FILMES AUTOMONTADOS.....                | 50        |
| 3.2.1)   | <i>Limpeza e tratamento dos substratos</i> .....                  | 50        |
| 3.2.2)   | <i>Tratamento químico do ITO com água-régia</i> .....             | 52        |
| 3.2.3)   | <i>Decapagem do ITO</i> .....                                     | 52        |
| 3.2.4)   | <i>Metalização dos substratos</i> .....                           | 54        |
| 3.2.5)   | <i>Adsorção de filmes por automontagem</i> .....                  | 54        |
| 3.2.6)   | <i>Estrutura do sistema de amostras estudado</i> .....            | 56        |
| 3.3      | INSTRUMENTAÇÃO.....                                               | 57        |
| 3.3.1)   | <i>Absorbância UV-VIS e infravermelho</i> .....                   | 58        |
| 3.3.2)   | <i>Fotoluminescência (PL)</i> .....                               | 58        |
| 3.3.3)   | <i>Perfilometria</i> .....                                        | 58        |
| 3.3.4)   | <i>Topografia</i> .....                                           | 59        |
| 3.3.5)   | <i>Refletividade e Transmitância</i> .....                        | 61        |
| <b>4</b> | <b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>                              | <b>62</b> |
| 4.1      | CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES ORGÂNICOS AUTOMONTADOS.....             | 62        |
| 4.1.1)   | <i>Filmes espaçadores</i> .....                                   | 63        |
| 4.1.2)   | <i>Filmes do polímero precursor do PPV</i> .....                  | 66        |
| 4.2      | CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE PPV.....                              | 68        |
| 4.2.1)   | <i>Conversão do polímero precursor em PPV</i> .....               | 68        |
| 4.3      | CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE ITO.....                             | 76        |
| 4.3.1)   | <i>Morfologia da superfície do ITO tratada quimicamente</i> ..... | 77        |
| 4.3.2)   | <i>Propriedades elétricas do ITO tratado quimicamente</i> .....   | 79        |
| 4.3.3)   | <i>Propriedades ópticas do ITO tratado quimicamente</i> .....     | 80        |
| 4.3.4)   | <i>Propriedades ópticas do ITO/espaçador</i> .....                | 83        |
| 4.4      | CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES METÁLICOS.....                          | 85        |
| 4.4.1)   | <i>Propriedades estruturais dos filmes metálicos</i> .....        | 85        |
| 4.4.2)   | <i>Propriedades ópticas dos filmes metálicos</i> .....            | 88        |
| 4.5      | <i>PROPRIEDADES ÓPTICAS DAS INTERFACES METAL/POLÍMERO</i> .....   | 92        |

---

|          |                                                                                 |            |
|----------|---------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 4.5.1)   | <i>Luminescência de filmes de PPV adsorvidos sobre metal</i> .....              | 92         |
| 4.5.2)   | <i>Camadas Nanomoleculares no estudo das interfaces metal/polímero</i> .....    | 98         |
| 4.5.3)   | <i>Modelo da luminescência nas proximidades das interfaces metal/polímero</i> . | 105        |
| 4.6      | <i>PROPRIEDADES ÓPTICAS DAS INTERFACES ITO/POLÍMERO</i> .....                   | 110        |
| 4.7      | <i>MICROCAVIDADES PLANARES</i> .....                                            | 117        |
| <b>5</b> | <b>CONCLUSÃO</b> .....                                                          | <b>123</b> |
| <b>6</b> | <b>APÊNDICES</b> .....                                                          | <b>126</b> |
| 6.1      | APÊNDICE A - ÍNDICE DE REFRAÇÃO.....                                            | 126        |
| 6.2      | APÊNDICE B - TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA SEGUNDO O MODELO FÖRSTER .....            | 128        |
| 6.2.1)   | <i>Transferência de energia por troca</i> .....                                 | 129        |
| 6.2.2)   | <i>Transferência de energia ressonante</i> .....                                | 130        |
| 6.2.3)   | <i>Formulação Clássica</i> .....                                                | 130        |
| 6.3      | APÊNDICE C - FATOR ORIENTACIONAL $\kappa$ (KAPPA).....                          | 136        |
| 6.4      | APÊNDICE D – PROGRAMA PARA SIMULAÇÃO DE UMA CAVIDADE .....                      | 138        |

## Gracias por visitar este Libro Electrónico

Puedes leer la versión completa de este libro electrónico en diferentes formatos:

- HTML(Gratis / Disponible a todos los usuarios)
- PDF / TXT(Disponible a miembros V.I.P. Los miembros con una membresía básica pueden acceder hasta 5 libros electrónicos en formato PDF/TXT durante el mes.)
- Epub y Mobipocket (Exclusivos para miembros V.I.P.)

Para descargar este libro completo, tan solo seleccione el formato deseado, abajo:

