

**ESTUDO DE CARACTERIZAÇÃO FOTOFÍSICA DE COMPOSTOS ORGÂNICOS**Arthur Morais Rodrigues (IC)<sup>1</sup>, Roberto Shigueru Nobuyasu Júnior (PQ)<sup>1</sup><sup>1</sup>Universidade Federal de Itajubá**Palavras-chave:** Absorção. Emissão. Espectroscopia. Fluorescência. Moléculas Orgânicas.**Introdução**

Uma das áreas de estudo da física da matéria condensada é o desenvolvimento de materiais semicondutores orgânicos e suas aplicações em novas tecnologias. Os materiais orgânicos são formados por cadeias carbônicas e, em geral, apresentam comportamento típico de materiais isolantes. Porém, a presença de conjugações entre ligações simples com ligações duplas ou triplas nas cadeias carbônicas influenciam diretamente na diferença de energia entre os orbitais moleculares ocupados de maior energia (HOMO) e de menor energia (LUMO), alterando o caráter do material.

A conjugação permite que os elétrons sejam deslocalizados ao longo da cadeia molecular, semelhante a uma nuvem eletrônica, funcionando como portadores de carga. A sobreposição dos orbitais  $p$  de cada carbono, resultante dessa deslocalização eletrônica, gera níveis de energia muito próximos entre si. Desta forma, quanto maior a conjugação, menor será a diferença de energia entre os orbitais moleculares, permitindo que o material se comporte como um semicondutor. [1]

Suas propriedades eletrônicas são semelhantes às dos semicondutores inorgânicos, porém, diferem quanto à flexibilidade mecânica, ao custo da síntese de sua produção e na sua leveza. A vantagem em manusear o semicondutor sem se preocupar em romper a periodicidade da rede cristalina viabiliza a construção de dispositivos flexíveis podendo ser empregados em telas OLED, sensores e células fotovoltaicas. [2]

Compreender os processos fotoluminescentes é essencial para realizar a caracterização óptica de um semicondutor. O fenômeno físico que descreve a emissão de luz de um material é chamado de Luminescência e ocorre devido ao decaimento do elétron de um estado excitado de maior energia para o estado fundamental, de menor energia. Dependendo da natureza desse decaimento, o processo pode ser classificado como fluorescência ou fosforescência, ambas sendo processos radiativos (com emissão de fótons). Há também os processos não radiativos (sem

emissão de fótons) como conversão interna e cruzamento intersistema, nos quais o elétron excitado relaxa para níveis mais baixos transferindo energia por meio de vibrações da molécula (fônons).

O processo de fluorescência ocorre quando os elétrons excitados de um material formam estados singletos. Como o spin do elétron nesse estado é desemparelhado com o elétron do estado não excitado, o decaimento para o estado fundamental é permitido, ocorrendo a emissão de fótons com comprimento de onda definido pela diferença de energia entre os estados. Por ser uma transição permitida, a fluorescência é um processo espontâneo e ocorre rapidamente, na ordem dos nanossegundos. [3]

A fosforescência, por sua vez, ocorre quando os elétrons excitados de um estado singlete são convertidos em estados tripletos através de um cruzamento intersistema não radiativo. Nesse estado, o spin do elétron está parelhado com o spin do estado fundamental e, pelo princípio de exclusão de Pauli, torna-se uma transição proibida. Portanto, para que o elétron decaia para o estado fundamental é necessário a inversão na orientação do seu spin, resultando um processo lento, na ordem dos microssegundos a segundos.

Este trabalho tem como objetivo caracterizar as propriedades ópticas do polímero orgânico SN024 por meio da espectroscopia UV-Vis, a fim de estudar potenciais aplicações em dispositivos optoeletrônicos, sensores e células fotovoltaicas. Foram realizadas medidas de absorção e de emissão da amostra de SN024 em diferentes solventes, com o intuito de compreender os processos fotofísicos ao analisar os espectros de fluorescência.

As amostras foram preparadas em cubetas de quartzo e analisadas, primeiramente, no espectrômetro do Laboratório de Sistemas Poliméricos e Supramoleculares (LSPS) para a análise do espectro de absorção e, posteriormente, no Laboratório de Fotofísica Molecular para o estudo do espectro de emissão. Ambos laboratórios estão localizados na UNIFEI.

O estudo de semicondutores orgânicos abre novos caminhos para o desenvolvimento de dispositivos

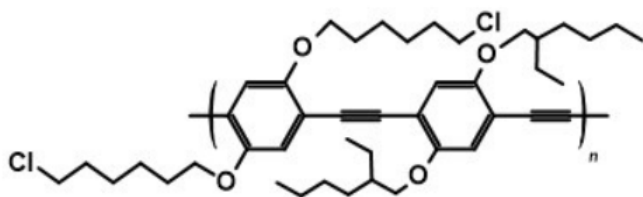
**“Do conhecimento acadêmico à transformação sustentável: inovação com validação científica”**

eletrônicos mais econômicos e sustentáveis. O baixo custo de produção e a redução do impacto ambiental são uma forte motivação para futuros investimentos na área.

### Metodologia

Para o preparo das amostras, o polímero SN024 (figura 1) foi pesado em uma balança de precisão sendo realizadas seis pesagens, uma para cada solvente utilizado. As massas variaram entre 0,0010 g e 0,0011 g e foram acondicionadas em frascos de vidro com capacidade volumétrica de 1,5 mL, aos quais foram adicionados diferentes solventes: acetona, clorofórmio, diclorometano (DCM), dimetilformamida (DMF), tetrahydrofurano (THF) e o tolueno.

Figura 1 – Estrutura do polímero SN024.



Como o material não se dissolveu bem nos solventes, as soluções foram submetidas a um agitador magnético, a fim de dissolver o material.

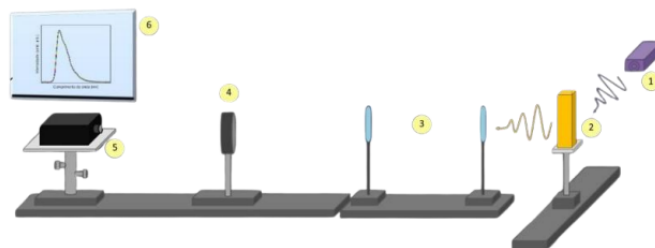
Em seguida, foram realizadas as medidas de absorção do material. Seis cubetas de quartzo com capacidade de 3,0 mL foram higienizadas com o solvente correspondente e preenchidas com 2,0 mL do solvente, para fazer o “baseline” no espectrômetro do LSPS. Após o baseline, adicionamos gradualmente uma pequena quantidade da solução na cubeta através de uma pipeta, obtendo as medidas da absorção em função da concentração.

Após as medidas de absorção para todas as soluções, foram realizadas as medidas de emissão no Laboratório de Fotofísica Molecular, também com o uso de cubetas de quartzo (3,0 mL) preenchidas com 2,0 mL de solvente. Analogamente, uma pequena quantidade de solução foi adicionada com o auxílio de uma pipeta e os espectros de emissão foram obtidos. A solução foi excitada por um espectrômetro na faixa do UV-Vis posicionado em uma mesa óptica (figura 2), com excitação por laser de 405 nm.

Posteriormente, foram feitos os filmes finos depositando cada amostra em um substrato de quartzo. As medidas de absorção também foram obtidas através do espectrômetro do LSPS. Para as medidas de emissão no vácuo, utilizamos o espectrômetro Ocean Optics

modelo SR-2UVV240-25 e um criostato com janelas de quartzo.

Figura 2 – Esquema do aparato experimental utilizado para fazer a análise do espectro de emissão das soluções.

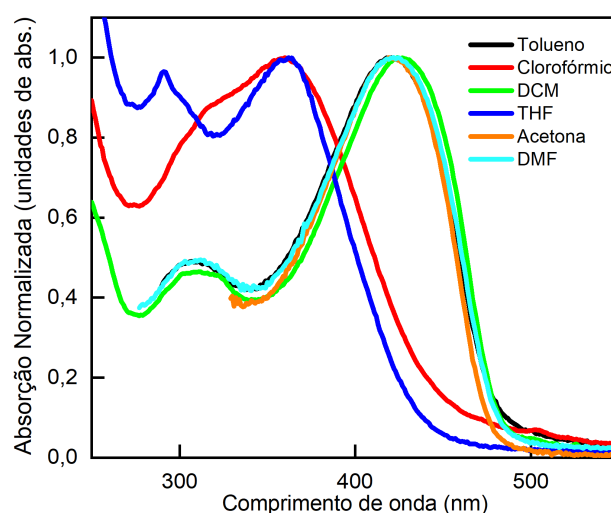


As medidas de fotoluminescência em função da temperatura foram realizadas no intervalo de 60 K a 320 K, utilizando um criostato acoplado a um controlador de temperatura comercial.

### Resultados e discussão

Após a análise de dados das medidas, foi construído o gráfico de absorção para cada solvente e depois foram normalizados e compilados em um único gráfico (figura 3).

Figura 3 – Absorção do polímero SN024 em diferentes solventes.



Observando a figura 3, a maior parte dos solventes possuem seu pico de absorção máxima próximo dos 420 nm. Notamos que o polímero tem sua absorção alterada para alguns solventes, mostrando que o meio no qual está inserido influencia na sua absorção através da polaridade ou interações entre o soluto-solvente. Foi realizada uma análise da polaridade dos solventes com o objetivo de determinar sua

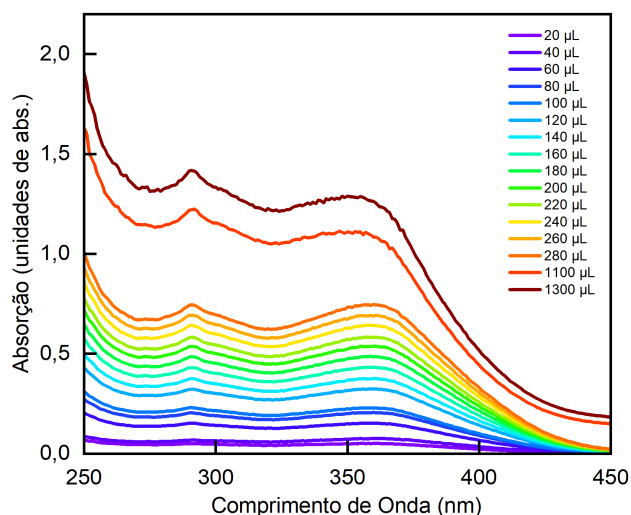
“Do conhecimento acadêmico à transformação sustentável: inovação com validação científica”

influência no polímero.

A presença de cadeias laterais alquílicas longas, contendo átomos de oxigênio e cloro, induz uma região localmente polar. Porém, o esqueleto aromático conjugado torna o polímero globalmente apolar. Já entre os solventes, apenas o tolueno tem caráter apolar, os demais são considerados solventes polares. Analisando a figura 3, o espectro de absorção do tolueno é semelhante ao dos solventes polares DCM, DMF e acetona. Isso sugere que a polaridade do solvente não afeta significativamente o espectro de absorção do polímero SN024. Porém, dois solventes apresentaram o espectro alterado: o clorofórmio e o THF.

Analisando o espectro do solvente THF, é evidente que, além do pico principal de absorção em 360 nm, há também um ombro próximo à 290 nm. A fim de entender os possíveis efeitos referentes ao deslocamento do espectro em comparação com as outras medidas, um gráfico da absorção em função da concentração foi construído (figura 4).

Figura 4 – Absorção do polímero SN024 em THF para diferentes concentrações.

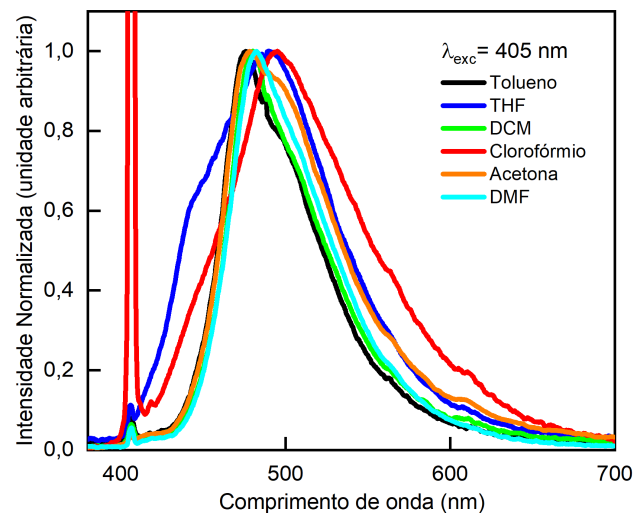


Observamos que a intensidade do ombro é proporcional ao aumento da concentração, sendo mais intenso que o pico principal de absorção. A causa deste fenômeno pode estar relacionado com a formação de *H-aggregates*, referente ao empilhamento paralelo e face-a-face das moléculas. Esse empilhamento  $\pi$ - $\pi$  proveniente da interação não covalente entre anéis aromáticos contribui para a formação de agregados, gerando ombros em energias maiores (blue-shift). [4][5]

Após o estudo do espectro de absorção, a mesma análise de dados foi feita para as medidas de

intensidade de emissão (figura 5).

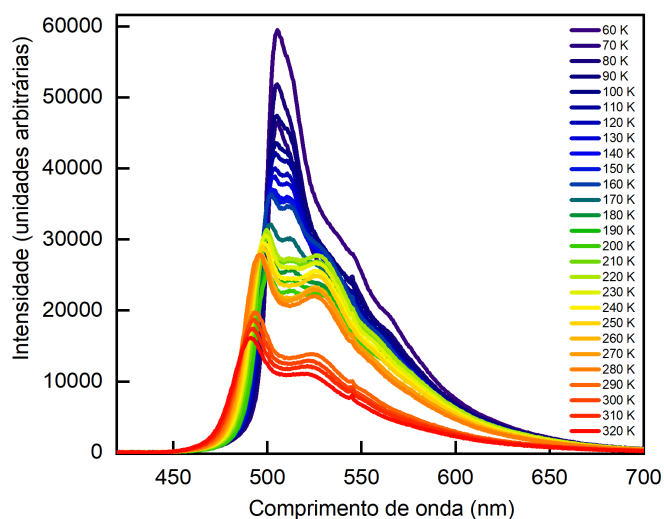
Figura 5 – Intensidade de emissão do polímero SN024 em diferentes solventes.



A figura 5 mostra os espectros de emissão do polímero SN024 em diferentes solventes, todos com pico máximo na região próxima ao azul-esverdeado e verde-azulado. Observa-se que nenhuma medida apresentou um deslocamento significativo no máximo de emissão, evidenciando baixa sensibilidade solvatocrômica.

A fim de estudar o efeito da temperatura na intensidade de emissão do polímero, foi feito um filme fino pela técnica de drop cast, de SN024 colocado em um criostato. Os dados obtidos estão presentes na figura 6.

Figura 6 – Intensidade de emissão do filme do polímero SN024 em vácuo para diferentes temperaturas.

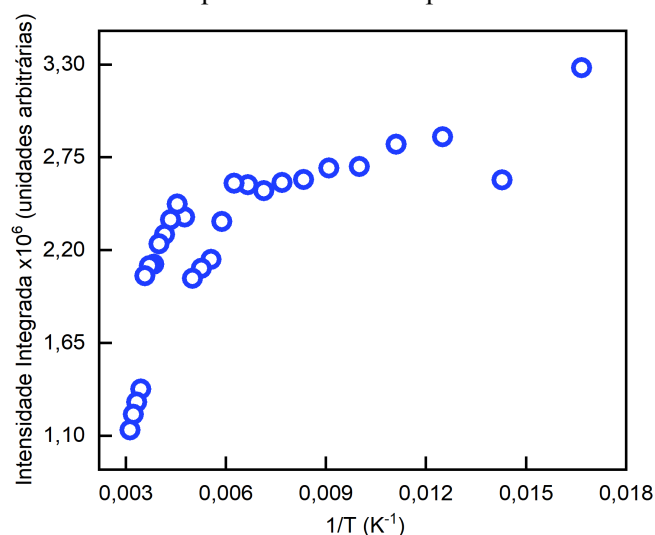


**“Do conhecimento acadêmico à transformação sustentável: inovação com validação científica”**

Fica evidente que ao aumentar a temperatura, o grau de agitação térmica das moléculas aumenta. Isso intensifica os processos de acoplamento elétron-fônon, favorecendo decaimentos não radiativos. Parte da energia do elétron excitado é dissipada na forma de vibrações. Portanto, a intensidade de emissão do polímero diminui à medida que a temperatura aumenta. Em baixas temperaturas, as constantes não radioativas são suprimidas, resultando no aumento da intensidade da fluorescência.

Podemos observar esse efeito ao construir o gráfico da intensidade integrada em função do inverso da temperatura (figura 7).

Figura 7 – Intensidade Integrada do filme do polímero SN024 em vácuo para diferentes temperaturas.



A figura 7 evidencia a dependência da intensidade integrada com o inverso da temperatura. Observa-se que em temperaturas elevadas ( $< 0,004 \text{ K}^{-1}$ ), a fluorescência do polímero é reduzida devido ao aumento do acoplamento elétron-fônons. Em temperaturas intermediárias, a intensidade de emissão permanece quase constante, indicando um equilíbrio entre os processos radiativos e não radiativos. Já em baixas temperaturas ( $> 0,010 \text{ K}^{-1}$ ), a intensidade integrada aumenta significativamente. A menor temperatura medida possui a intensidade integrada três vezes maior em comparação à temperatura ambiente, evidenciando que o processo de fluorescência é favorecido em regiões de baixa temperatura.

### Conclusões

O polímero SN024 não apresenta sensibilidade

solvatocrômica significativa e não reage à polaridade do solvente. Quando dissolvido em THF, apresentou a formação de agregados do tipo H, resultado do empilhamento das moléculas e interações entre os anéis aromáticos. Em relação ao clorofórmio, evidenciamos sua degradação e será necessário mais estudos para esclarecer a causa.

Evidenciamos a diminuição da intensidade da fluorescência em altas temperaturas, causadas pelo acoplamento elétron-fônon. O mesmo dissipa energia através de vibrações sem a emissão de fótons, suprimindo a fluorescência e favorecendo processos não radiativos.

### Agradecimentos

Agradeço, principalmente, ao Prof. Dr. Roberto S. N. Júnior pela oportunidade, incentivo e orientação, à Universidade Federal de Itajubá e ao CNPq pela bolsa de iniciação científica.

Agradeço ao Laboratório de Sistemas Poliméricos e Supramoleculares por ceder os equipamentos para as medidas.

Agradeço também ao colega Carlos pela orientação durante a pesquisa, e ao grupo de pesquisa pelo incentivo e ótimo ambiente de trabalho.

Sou grato aos meus pais e a minha namorada pelo apoio psicológico durante a pesquisa.

### Referências

- [1] DIAS, Ivan Frederico Lupiano; SILVA, Marco Aurélio Toledo da. *Polímeros semicondutores*. São Paulo: Livraria da Física, 2012. 116 p. ISBN 978-85-7861-163-7.
- [2] MARLETTA, Alexandre. Propriedades ópticas de semicondutores orgânicos à base de polímeros emissores de luz. 2001. Tese de doutorado. Instituto de Física de São Carlos Departamento de Física e Ciência dos Materiais. Universidade de São Paulo. São Paulo.
- [3] LAKOWICZ, Joseph R. Principles of Fluorescence Spectroscopy. Third edition. Center for Fluorescence Spectroscopy, University of Maryland School of Medicine. Baltimore, Maryland, USA: Springer US, 2007.
- [4] LI, Huixue; LV, Lingling; YUAN, Kun; PAN, Sujuan; LI, Zhifeng. Understanding H-aggregates crystallization induced emissive behavior: insights from theory. *Scientific Reports*, v. 13, p. 12357, 2023.
- [5] NÜESCH, Frank; GRÄTZEL, Michael. H-aggregation and correlated absorption and emission of a merocyanine dye in solution, at the surface and in the solid state: A link between crystal structure and photophysical properties. *Chemical Physics*, v. 193, n. 1-2, p. 1-17, 1995.