

ESTUDO DE MATERIAIS FOTOLUMINESCENTES

Suellen Cristina Inocencio¹ (IC), Roberto Shigueru Nobuyasu Junior¹(PQ)¹Universidade Federal de Itajubá.**Palavras-chave:** Espectroscopia de fotoluminescência (PL). Espectroscopia UV-Vis. Protonação. Semicondutores orgânicos.**Introdução**

O estudo da interação entre a luz e a matéria tem desempenhado, ao longo da história, um papel essencial para a compreensão das propriedades eletrônicas, estruturais e dinâmicas de sistemas. Dentre os diversos fenômenos ópticos observados, a fotoluminescência está associada aos estados excitados das moléculas. Onde os mecanismos de fotoluminescência são dirigidos pelo Diagrama de Jablonski, que descreve de forma precisa as transições entre os níveis de energia eletrônicos e vibracionais de uma molécula. Nesse diagrama, a absorção de um fóton promove o elétron do estado fundamental (S_0) para um estado eletrônico excitado (S_1 , S_2 , ...) [1]. Após relaxações internas não radiativas, a molécula pode retornar ao seu estado vibracional fundamental, liberando energia na forma de luz, em um processo que obedece à Regra de Kasha: a emissão ocorre a partir do estado excitado de menor energia (S_1) para os níveis vibracionais do estado fundamental (S_0) [2] [3].

O estudo de fotoluminescência tem se consolidado de forma cada vez mais intensa na sociedade, viabilizada pelo avanço e compreensão de uma classe de moléculas inovadoras, denominadas semicondutoras orgânicas. Esses materiais semicondutores são baseados em cadeias de carbonos que apresentam ligações simples e duplas alternadas, denominadas de sistema conjugado. Esse tipo de sistema apresenta um gap de energia, proporcionando a promoção dos elétrons do estado fundamental (S_0) para os níveis eletrônicos de maior energia (S_1 , S_2 , ...), além de possuírem propriedades eletrônicas, magnéticas e ópticas semelhantes às moléculas semicondutoras inorgânicas [4].

A fotoluminescência de uma molécula orgânica é um fenômeno muito dependente do ambiente químico e físico onde a molécula se encontra, sendo especialmente sensível às variações de pH [4]. O pH influencia o estado de protonação de grupos funcionais ionizáveis presentes nas moléculas provocando mudanças na distribuição eletrônica e na conjugação do sistema. Essas alterações

estruturais afetam diretamente os níveis de energia dos estados excitados, modificando tanto a intensidade quanto o comprimento de onda da emissão da fluorescência [1].

Diante disso, este trabalho investiga as propriedades fotoluminescentes de moléculas orgânicas em diferentes valores de pH e sua influência no estado de protonação, utilizando Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-visível (UV-Vis) e Espectroscopia de Fotoluminescência (PL).

Metodologia

A molécula orgânica KSH03-13 foi preparada em solução de 1,5 ml de tetra-hidrofurano (THF) em um frasco âmbar sob agitação constante até completa solubilização.

Paralelamente foram preparadas outras duas soluções em água destilada: uma de hidróxido de sódio (NaOH) 1 M e ácido clorídrico (HCl) 1 M.

Alíquotas da solução KSH03-13 juntamente com 1 mL de tetra-hidrofurano (THF) foram transferidas para uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 1 cm e volume total de 3 mL. A cubeta foi então colocada em um espectrofotômetro UV-Vis (Varian Cary 50 UV-Vis Scan) operando na região do ultravioleta-visível, cujos comprimentos de onda variam de 200nm a 1000nm.

A fim de investigar o efeito do pH, a solução teve seu pH inicial ajustado e monitorado constantemente. Inicialmente, alíquotas de ácido clorídrico (HCl) 1M foram adicionadas a cubeta até que o pH da solução atingisse zero. Em seguida, o mesmo procedimento foi realizado com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) com espectros sendo coletados até que o pH atingisse 10. Todo o experimento foi realizado em temperatura ambiente.

Paralelamente, para as medições de fotoluminescência (PL) alíquotas da solução KSH03-13 foram preparadas em uma cubeta de quartzo de caminho óptico de 1 cm e volume total de 3 mL, em mistura

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

homogênea com 2 mL de tetra-hidrofurano (THF).

A cubeta foi posicionada em um espectrofotômetro de fluorescência (PL). As medidas foram efetuadas utilizando um laser de excitação em 280 nm. O pH da solução foi ajustado em etapas. Inicialmente, uma solução de ácido clorídrico (HCl) 1M foi adicionada gradativamente até que o pH da solução atingisse zero, com os espectros de PL colhidos a cada variação. Em seguida, foi adicionado progressivamente hidróxido de sódio (NaOH) até que o pH da solução atingisse o valor nominal 10, novamente, os espectros foram colhidos a cada variação. Todo o experimento foi realizado em temperatura ambiente.

Resultados e discussão

A Figura 1 mostra, respectivamente, o espectro de absorção e emissão fotoluminescente da solução da KSH03-13 em THF. O espectro de absorção (linha vermelha) com máximo de absorção em 329,24 nm, e o espectro de fluorescência está localizado em comprimento de ondas maiores (linha preta) que o espectro de absorção, com máximo em 400,49 nm. A diferença de energia entre a absorção e emissão é devido à relaxação vibracional e conversão interna, em conformidade com a Lei de Stokes segundo a qual o comprimento de onda de emissão deve ser sempre igual ou maior do que o de absorção [5].

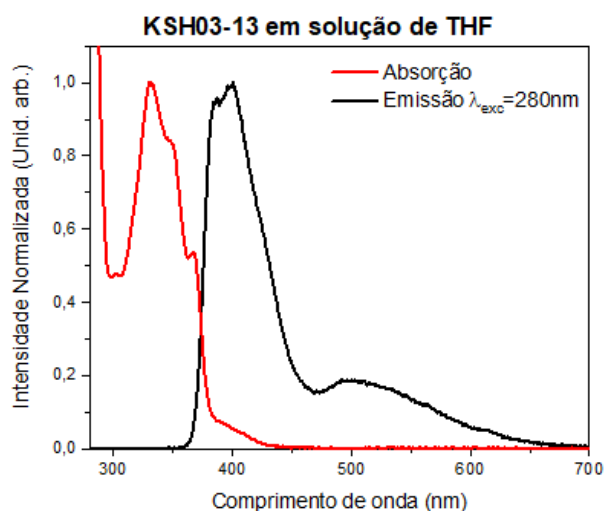


Figura 1 – Espectros de absorção e emissão fotoluminescente da molécula KSH03-13 em solução de THF.

Os espectros de absorção UV-Vis da solução de KSH03-13 e tetra-hidrofurano (THF) em função da concentração de ácido clorídrico (HCl) são apresentados

na Figura 2. A variação dos espectros sugere que a molécula KSH03-13 está interagindo com o ácido, em seu estado fundamental.

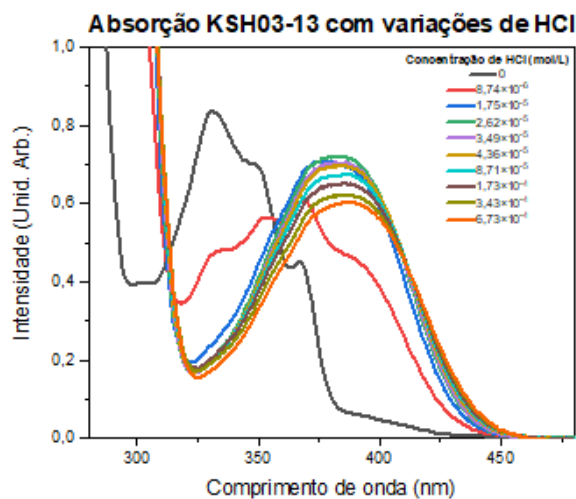


Figura 2 – Espectros de absorção UV-Vis da KSH03-13 em THF com variações na concentração de HCl.

A Figura 3 apresenta os espectros de absorção UV-Vis da solução KSH03-13 em tetra-hidrofurano (THF), inicialmente com pH zero, gradualmente basicificada com hidróxido de sódio (NaOH) até atingir pH 10.

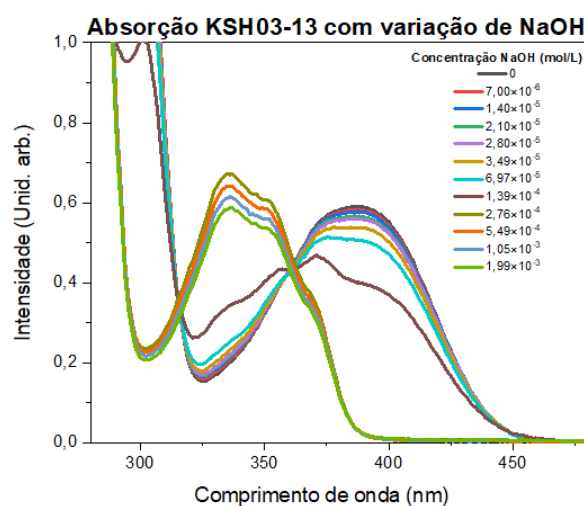


Figura 3 – Espectros de absorção UV-Vis da solução KSH03-13 em THF com diferentes concentrações de NaOH.

Os resultados dos espectros de fotoluminescência obtidos por espectroscopia de fotoluminescência (PL) com HCl são mostrados na Figura 4. As variações nos espectros de emissão da

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

KSH03-13 em THF com variações de ácido clorídrico (HCl) também sugerem que a substância está interagindo com o HCl, em seu estado excitado.

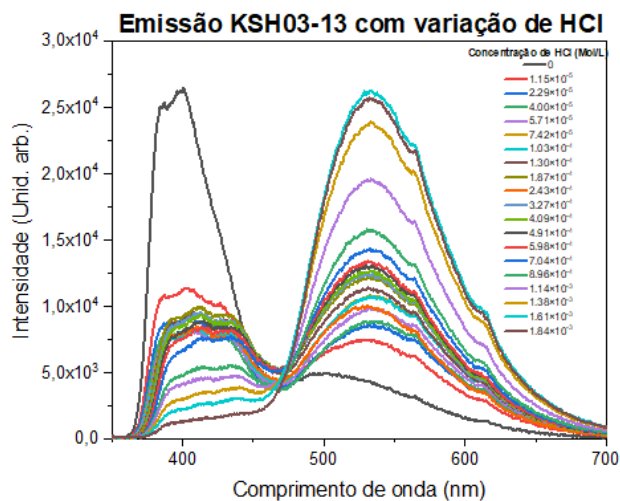


Figura 4 – Espectro de emissão fotoluminescente da KSH03-13 em THF com variações de concentração de HCl.

A Figura 5 apresenta os espectros de emissão da molécula KSH03-13 em tetra-hidrofurano (THF), inicialmente com pH zero, obtidos após a adição de diferentes concentrações de hidróxido de sódio (NaOH).

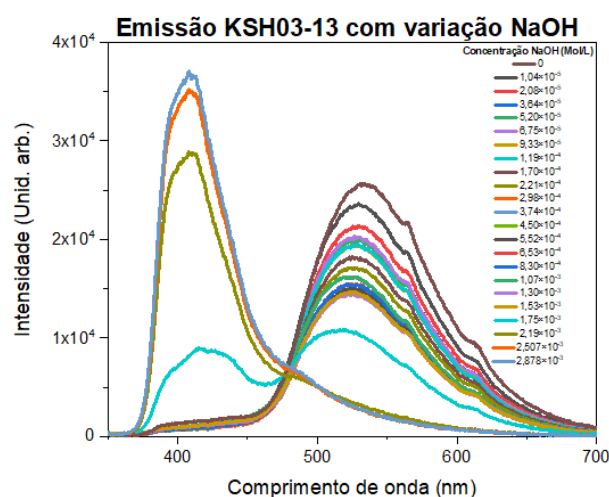


Figura 5 – Espectros de emissão da KSH03-13 em THF com variações de concentração de NaOH.

Conclusões

O objetivo deste trabalho foi alcançado com sucesso: a análise dos dados permitiu a caracterização dos efeitos da variação de pH (0 a 10) na molécula KSH03-

13.

O espectro de absorção da molécula em solução ácida demonstrou uma clara mudança. Foi observada o desaparecimento do pico de absorção em 329,24 nm e o surgimento de um novo pico em 390,14 nm. Essa transição sugere que a espécie protonada da KSH03-13 absorve a luz de maneira mais eficiente em comprimentos de onda maiores do que a espécie não protonada, caracterizando um deslocamento batocrômico (red shift).

Essa reação de protonação também influencia o estado excitado, observado pelos espectros de emissão. A presença de surgimentos de picos de emissão em comprimento de ondas maiores (540,32 nm) nos espectros com maiores concentrações de ácido clorídrico (HCl) se comparados com o pico de emissão da molécula não protonada (400,49 nm) mostra que a espécie não protonada e a espécie protonada têm diferentes propriedades de emissão de fluorescência.

Os resultados obtidos nos experimentos de absorção e emissão envolvendo a variação de hidróxido de sódio (NaOH) foram cruciais para comprovar a reversibilidade da protonação na KSH03-13, de modo a confirmar a integridade da molécula ao longo do experimento. A adição de uma base forte acarretou na desprotonação da molécula.

Nos espectros de absorção, a adição de hidróxido de sódio (NaOH) resultou no desaparecimento do pico em 390,14 nm e o ressurgimento do pico em 329,24 nm. Da mesma forma, nos espectros de emissão, a adição de NaOH causou decaimento do pico em 540,32 nm e a restauração do pico em 400,49 nm.

Agradecimentos

Agradeço ao meu orientador, professor Roberto Shigueru Nobuyasu Junior, pela oportunidade e por todo o apoio durante a realização deste trabalho. Agradeço à Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI) e ao Laboratório de Fotofísica Molecular pela disponibilização das dependências e infraestrutura necessárias. Agradeço também aos meus familiares, amigos e colegas de laboratório pelo incentivo, compreensão e colaboração ao longo deste trabalho.

Referências

- [1] LAKOWICZ, Joseph R. Principles of Fluorescence Spectroscopy. 3. ed. New York: Springer, 2006.
- [2] ROBINSON, G. W.; FROSCHE, R. P. Electronic excitation transfer and relaxation. The Journal of Chemical Physics, v. 38,

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

n. 5, p. 1187-1203, 1963. ISSN 0021-9606.

[3] SAUER, Markus; HOFKENS, Johan; ENDERLEIN, Jörg. Handbook of Fluorescence Spectroscopy and Imaging: From Single Molecules to Ensembles. Weinheim: Wiley-VCH, 2011. ISBN 978-3-527-31669-4.

[4] NOBUYASU-JUNIOR, Roberto Shigueru. Photophysics of TADF Emitters and their application in OLEDs. 2018. Tese (Doutorado em Física) – Durham University, Durham, Reino Unido. Disponível em: <http://etheses.dur.ac.uk/12633/>.

[5] HOLLAS, J. Michael. Modern spectroscopy. 4. ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2004.